# Zur Kenntniss einiger alkylsulfonirter Verbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

**Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen**

VON

Hermann Engelhardt

aus

**Seesen a. Harz.**

1888.

BERLIN 1888.

Buchdruckerei von C. Berg, Alte Jacobstrasse 35.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0056

Seinen theuren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Mit dem Namen Disulfone hat man diejenigen Verbindungen belegt, in welchen die einwerthige Gruppe R S $O_2$ (R bedeutet ein einwerthiges Alkyl) zweimal mit einem Kohlenwasserstoffreste verbunden vorhanden ist.

Die Existenz derartiger Verbindungen wurde von *J. M. Crafts*[1]), welcher durch Oxydation des Aethylendisulfids mittelst rauchender Salpetersäure das Diaethylendisulfon und von *E. Beckmann*[2]), welcher durch Oxydation des Aethylendisulfaethyls

$$C_2H_4 \begin{cases} C_2H_5S \\ C_2H_5S \end{cases}$$

das Aethylendiaethylsulfon erhielt, erwiesen.

Die erste ausführliche Arbeit über Disulfone verdanken wir *R. Otto* und *H. Damköhler*[3]), welche namentlich über das Aethylendiphenylsulfon und das Aethylendiparatoluylsulfon berichteten und eine grosse Reihe von Reaktionen derselben feststellten. Später wurde dann noch von *R. Otto*[4]) auf Grund

[1]) J. M. Crafts: Ueber Oxydationsprodukte des Schwefelaethylens. Ann. d. Chem. 125, pg. 124.

[2]) E. Beckmann: Ueber die Oxydationsprodukte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen. Journ. f. prakt. Chem. XVII, 469.

[3]) R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone (N.F.) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 171 u. 321.

[4]) R. Otto: Zur Kenntniss der Disulfone der Formel $\begin{matrix} R \\ \| \\ R_2(SO_2)_2 \end{matrix}$ nnd $\begin{matrix} R \\ | \\ R_2(SO_2)_2 \end{matrix}$. Journ. f. prakt. Chem. XXXVI, 433.

von Versuchen von *R. Casanova*, die sich anlehnten an die Untersuchungen von *R. Otto*, betreffend die Frage nach der Valenz des Schwefels in den Sulfinsäuren eine Reihe anderer Disulfone, namentlich das

Phenylendiaethylsulfon $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5SO_2\\C_2H_5SO_2\end{cases}$,

das Phenylenaethylendisulfon $C_6H_4\begin{cases}SO_2\\SO_2\end{cases}C_2H_4$

und das Diaethylendisulfon $C_2H_4\begin{cases}SO_2\\SO_2\end{cases}C_2H_4$

beschrieben.

Die zuletzt genannten Forscher betraten zur Darstellung von Disulfonen nicht den von *E. Beckmann* und *J. M. Crafts* eingeschlagenen Weg der Oxydation von Alkylendisulfiden oder Aethern der Thioalkohole, sondern bedienten sich dazu einer Reaktion, welche *R. Otto*[1]) zuerst zur Darstellung von Monosulfonen verwerthet und sofort als geeignet auch zur Darstellung von Disulfonen in Vorschlag gebracht hat.

Die Methode beruht auf der Wechselwirkung zwischen den Alkalisalzen der Sulfinsäuren und den Halogenverbindungen der Alkyle. So reagirt z. B. Bromaethyl mit aethyl- bezw. phenylsulfinsaurem Natrium unter Bildung von Diaethylsulfon bez. Aethylphenylsulfon gemäss den Gleichungen:

I. $C_2H_5Br + C_2H_5SO_2Na = C_2H_5 - SO_2 - C_2H_5 + NaBr.$

II. $C_2H_5Br + C_6H_5SO_2Na = C_2H_5 - SO_2 - C_6H_5 + NaBr.$

Es lag nahe, dass wie die Halogenverbindungen der Alkyle mit sulfinsauren Salzen Sulfone, die Halogenverbindungen der Alkylene Disulfone unter denselben Bedingungen geben mussten. Der Versuch bewies die Richtigkeit dieser Annahme. Auf diese Weise, durch Einwirkung von Aethylenbromid auf die entsprechenden sulfinsauren Salze wurden von *R. Otto* im Verein mit *H. Damköhler* und *R. Casanova* eine grosse Reihe von Disulfonen wie das:

[1]) R. Otto: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren. Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 1272.

Aethylendiphenylsulfon $C_2H_4\begin{cases}C_6H_5SO_2\\C_6H_5SO_2\end{cases}$

Aethylendiparatoluylsulfon $C_2H_4\begin{cases}C_7H_7SO_2\\C_7H_7SO_2\end{cases}$

Diaethylendisulfon $C_2H_4\begin{cases}SO_2\\SO_2\end{cases}C_2H_4$

Phenylenaethylendisulfon $C_6H_4\begin{cases}SO_2\\SO_2\end{cases}C_2H_4$

dargestellt.

In allen diesen Disulfonen sind die Sulfurylgruppen entweder mit einem zweiwerthigen und zwei einwerthigen Alkylen oder mit zwei zweiwerthigen Alkylen verbunden, alle sind auf einen der Typen

$$R_2\begin{cases}R_1SO_2\\R_1SO_2\end{cases} \quad \text{oder} \quad R_2\begin{cases}SO_2\\SO_2\end{cases}R_2$$

zurückführbar, worin $R_1$ ein einwerthiges, $R_2$ ein zweiwerthiges Alkyl bedeutet.

Ausser diesen Disulfonen, in welchen wie z. B. im

Aethylendiphenylsulfon $\begin{matrix}CH_2-C_6H_5SO_2\\|\\CH_2-C_6H_5SO_2\end{matrix}$

die Sulfongruppen mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden sind, sah die Theorie solche voraus, in welchen z. B. nach dem Typus

$$C\begin{cases}H\\H\\R_1SO_2\\R_1SO_2\end{cases}$$

die beiden Sulfongruppen mit einem Kohlenstoffatom vereinigt sind.

Verbindungen letzterer Art waren beim Beginn der nachstehenden Arbeit nicht bekannt.

Erst vor Jahresfrist wurden von *E. Baumann*[1]) solche Disulfone dargestellt und zwar durch Oxydation der aus den

[1]) E. Baumann: Ueber Disulfone. Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 2806.

Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren dargestellten Mercaptanderivate mittelst Kaliumpermanganat.

Derselbe gelangte so z. B. durch Oxydation des Orthothioameisensäureaethers zu dem

Diaethylsulfonmethan $CH(C_2H_5SO_2)_2$,

durch Oxydation des Dithioaethyldimethylmethan

$$(C_2H_5S)_2C(CH_3)_2$$

zu dem Diaethylsulfondimethylmethan

$$(C_2H_5SO_2)_2C(CH_3)_2,$$

aus dem β Dithioaethylbuttersäureester

$$(C_2H_5S)_2C(CH_3)CH_2COOC_2H_5$$

erhielt derselbe β Diaethylsulfonbuttersäureester

$$(C_2H_5SO_2)_2C(CH_3)CH_2COOC_2H_5.$$

*E. Baumann* und *R. Escales*[1]) sind schliesslich auch durch Oxydation des Aethylidendithiophenyls zu einem Aethylidendiphenylsulfon gelangt.

Schon lange vor der Veröffentlichung dieser Arbeiten hatte ich das Problem der Darstellung solcher Disulfone mit den beiden Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatom zu lösen begonnen.

Ich versuchte zunächst das Aethylidendiphenylsulfon mittelst der *Otto*'schen Reaktion aus Aethylidenchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium gemäss der Gleichung:

---

[1]) E. Baumann und R. Escales: Ueber einige Disulfone. Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 2814.

$$C\,H_3\,C\,H\,Cl_2 + 2\,C_6\,H_5\,SO_2\,Na = \begin{array}{l} C\,H_3 \\ | \\ C \begin{cases} H \\ (C_6\,H_5\,SO_2)_2 \end{cases} \end{array} + Na\,Cl$$

darzustellen.

Die negativen Resultate dieses Versuches regten zu weiteren Untersuchungen an und so entstand schliesslich die nachstehende Arbeit, welche namentlich die Gesetzmässigkeit feststellen soll, nach welcher sich das Verhalten von alkylsulfinsauren Salzen gegen dihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe von der Reihe des Aethylidenchlorids, Dichloressigsäure, deren Salze und Aether, sowie $\alpha$ Dichlorpropionsäure regelt.

---

## A. Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf dihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe.

Wie schon erwähnt, lag es am nächsten, um zu den gesuchten Disulfonen zu gelangen, auf dihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe alkylsulfinsaure Salze einwirken zu lassen. Es wurden zu diesem Zwecke Methylenjodid, Aethylidenchlorid und Benzalchlorid und benzol- bez. paratoluolsulfinsaures Natrium gewählt.

Die diesbezüglichen Versuche und die dabei gemachten Beobachtungen seien daher zunächst beschrieben.

### I. Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Methylenjodid.

#### a. Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Methylenjodid.

*A. Michael* und *G. M. Palmer*[1]) haben schon vor längerer Zeit gezeigt, dass wenn man auf Monojodmethylphenylsulfon, welches leicht aus dem Methylenjodid durch Einwirkung

---

[1]) A. Michael und G. M. Palmer: On the action of sodium phenylsulphinate on methylene jodide.

Amer. chem. journ. Vol. VI, No. 4. Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, Ref. 65.

aequimolekularer Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium erhalten wird, benzolsulfinsaures Natrium einwirken lässt, das Halogenatom nicht durch die Gruppe $C_6 H_5 SO_2$ ersetzt, sondern Methylphenylsulfon gebildet wird.

Da mir diese Thatsache sehr interessant erschien und die Hoffnung noch vorhanden war, unter andern geeigneten Bedingungen beide Halogenatome durch Phenylsulfongruppen zu ersetzen, habe ich die Versuche wiederholt. Als dieselben resultatlos verliefen, blieb nur noch die Aufhellung der Reaktion, über welche die oben genannten Autoren sich nicht näher ausgelassen haben, übrig.

16,8 g Monojodmethylphenylsulfon (aus Alkohol in Form grosser, farbloser, bei 64° schmelzender Prismen erhältlich) wurden mit 9,9 g benzolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre vier Stunden auf 150°, später, da bei dieser Temperatur keine Einwirkung stattgefunden, eine gleichlange Zeit auf 200° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich bedeutender Druck und zugleich deutlicher Geruch nach Aethylaether. Der Inhalt der Röhre durch freies Jod dunkelbraun gefärbt, reagirte stark sauer und roch intensiv nach Phenylsulfhydrat. Mit Wasser versetzt und der fraktionirten Destillation unterworfen, wurde zuerst bei 36° übergehender Aether, hierauf Alkohol und mit den Wasserdämpfen übergehend Phenylsulfhydrat und Phenyldisulfid erhalten. Letzteres, welches nur in geringer Menge auftrat, wurde an seinen Eigenschaften, seinem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff und an seinem Schmelzpunkte bei 60° erkannt. Aus dem öligen, braunen Rückstande wurde das freie Jod durch Kalilauge entfernt, worauf eine gelblich gefärbte nach einiger Zeit festwerdende Masse zurückblieb, die aus Spiritus und Wasser umkrystallisirt wurde. Als erste Krystallisation wurde Phenyldisulfid, als letzte Methylphenylsulfon erhalten. Dieses nochmals umkrystallisirt, lieferte weisse, bei 87—88° schmelzende Nadeln.

Die Analyse lieferte stimmende Resultate.

0,124 g Substanz gaben mit Cu O und Pb Cr $O_4$ verbrannt
0,2432 g $CO_2$ = 0,066328 g C = 53,5% C.
und 0,055 g $H_2O$ = 0,006111 g H = 4,9% H.

| Berechnet für $CH_3—C_6H_5SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | = 84 | = 53,85% | 53,5% |
| $H_8$ | = 8 | = 5,15% | 4,9% |
| S | = 32 | = 20,50% | — |
| $O_2$ | = 32 | = 20,50% | — |
| | 156. | 100,00% | |

Die von der in Wasser unlöslichen Krystallmasse abgelaufene saure Flüssigkeit enthielt neben Jodnatrium, benzolsulfonsaures Natrium, freies Jod, Jodwasserstoffsäure, schwefelsaures Natrium und jodsaures Salz.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass bei der Wechselwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium mit Monojodmethylphenylsulfon die Reaktion wesentlich nach der Gleichung:

$$CH_2J—C_6H_5SO_2 + C_6H_5SO_2Na + H_2O \quad CH_3—C_6H_5SO_2 + C_6H_5SO_2H + NaJ + O$$

verläuft, wobei der frei werdende Sauerstoff theilweise zur Oxydation der Sulfinsäure zu Sulfonsäure und des Jodnatriums zu jodsaurem Natrium verwerthet wird. Die relativ grossen Mengen von Aethyläther lassen sich durch die Wechselwirkung zwischen der entstandenen Jodwasserstoffsäure und Alkohol leicht erklären. Was die Bildung von Thiophenol anbetrifft, so ist dasselbe wohl durch Reduktion der Benzolsulfinsäure durch Jodwasserstoffsäure entstanden, während das Disulfid theils auf demselben Wege durch Reduktion des neben Benzolsulfonsäure bei der Zersetzung der freien Sulfinsäure entstehenden Thiobenzolsulfonsäurephenylaethers, theils aber auch durch Einwirkung von Thiophenol auf freie Sulfinsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2H + 3\,C_6H_5SH = 2\,(C_6H_5)_2S_2 + 2\,H_2O$$

entstanden sein könnte.

Begreiflicher Weise wurden dieselben Reaktionsprodukte erhalten, wenn man statt auf Monojodmethylphenylsulfon aequi-

molekulare Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium, direkt auf Methylenjodid zwei Moleküle des Salzes einwirken liess.

### b. Einwirkung von paratoluolsulfinsaurem Natrium auf Methylenjodid.

Es wurde hierauf weiter untersucht, ob sich paratoluolsulfinsaures Natrium gegen Methylenjodid analog verhalten würde.

Zu diesem Zwecke wurden aequimolekulare Mengen von Methylenjodid und paratoluolsulfinsaurem Natrium unter gewöhnlichem Druck im Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung ungefähr einen Tag lang erhitzt. Es wurde neben Jodnatrium Monojodmethylparatoluylsulfon gebildet. Dieses, in heissem Alkohol leicht löslich, krystallisirt aus demselben in Form kleiner, bei 126° schmelzender Nadeln. 0,214 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,169 g Ag J = 0,09130901 g J = 42,7% J.

| Berechnet für $CH_2J—C_7H_7SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ = | 96 = | 32,44% | — |
| $H_9$ = | 9 = | 3,04% | — |
| J = | 127 = | 42,90% | 42,7% |
| S = | 32 = | 10,81% | — |
| $O_2$ = | 32 = | 10,81% | — |
| | 296. | 100,00% | |

5 g dieses Monojodsubstituts (ein Mol.) wurden mit 3 g paratoluolsulfinsaurem Natrium (ein Mol.) in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 190° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich wiederum bedeutender Druck, zugleich Geruch nach Aethylaether und Sulfhydrat. Als Reaktionsprodukte wurden auf dem oben angegeben Wege Methylparatoluylsulfon, paratoluolsulfonsaures Natrium, Jodnatrium, jodsaures und schwefelsaures Natrium, Paratoluolsulfhydrat- und disulfid, ferner freies Jod erhalten.

Das erhaltene Methylparatoluylsulfon, welches mit dem aus Methyljodid und paratoluolsulfinsaurem Natrium dargestellten

identisch war, löste sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und bildete aus Spiritus weisse, bei 84° schmelzende Nadeln.

0,197 g Substanz gaben mit Cu O und $Cr O_4 Pb$ verbrannt 0,406 g $CO_2$ = 0,1107272 g C = 56,2% C und 0,108 g $H_2O$ = 0,012 g H = 6,09% H.

| Berechnet für $CH_3—C_7 H_7 SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | = 96 | = 56,5% | 56,2% |
| $H_{10}$ | = 10 | = 5,9% | 6,09% |
| S | = 32 | 18,8% | — |
| $O_2$ | = 32 | = 18,8% | — |
| | 170. | 100,0%. | |

Die Reaktion ist also analog dem unter A Ia beschriebenen Versuche verlaufen.

Das Resultat der obigen Untersuchungen ist also folgendes:

Lässt man auf ein Molekül Methylenjodid ein Molekül alkylsulfinsaures Salz einwirken, so wird gemäss der Gleichung:

$$CH_2 J_2 + R SO_2 Na = CH_2 J — R SO_2 + Na J$$

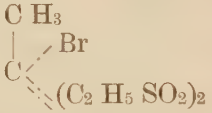
Monojodmethylalkylsulfon gebildet, Dieses geht bei weiterer Einwirkung von alkylsulfinsaurem Salz nicht in ein Dialkylsulfonsubstitut über, sondern das Jodatom wird durch Wasserstoff ersetzt, also Methylalkylsulfon gebildet, indem nebenher durch Zerlegung von Wasser in seine Componenten weitere Oxydations- und Reduktionsprozesse verlaufen, und so die verschiedenartigsten Reaktionsprodukte entstehen. Versuche die Bildung der letzteren zu vermeiden, nämlich bei Ausschluss von Wasser, mit der Lösung des Jodsubstituts in Benzol zu arbeiten, führten zu keinem Resultate, da unter denselben Bedingungen wie oben die Ausgangsprodukte völlig ausser Reaktion bleiben.

Folgende Thatsache möge hier noch Erwähnung finden. Vor Kurzem hat *E. Fromm*[1]) u. a. nachgewiesen, dass bei der

[1]) Emil Fromm: Zur Kenntniss der Disulfone. Ber. d. d. chem. Ges. XXI. 185.

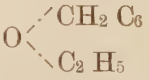
Einwirkung von Kalilauge auf ein Halogensubstitut eines Disulfons von einem der Typen:

das Halogenatom ersetzt wird. keineswegs aber durch die Gruppe OH, sondern durch Wasserstoff, indem nicht der betreffende Alkohol, sondern dasjenige Sulfon zurückgebildet wird, aus dem das Halogensubstitut leicht durch Einwirkung des Halogens entsteht. So erhielt derselbe beim Kochen von Bromaethylidendiaethylsulfon



keineswegs einen diaethylsulfonirten Aethylalkohol, sondern Aethylidendiaethylsulfon.

Eine ähnliche Beobachtung haben schon *Michael* und *Palmer*[1]) mit den Monohalogensubstituten der Monosulfone gemacht, indem dieselben bei der Einwirkung von Natriumaethylat bez. phenylat nicht die betreffenden Aether, sondern halogenfreies Monosulfon erhielten. So gab z. B. das oben erwähnte Monjodmethylphenylsulfon $CH_2 J — C_6 H_5 SO_2$ beim Erhitzen mit Natriumaethylat nicht einen phenylsulfonirten Methylaethylaether



sondern es wurde Methylphenylsulfon gebildet. Ich habe diese Versuche gleichfalls wiederholt und will im Folgenden einige Daten über den näheren Verlauf der Reaktion hinzufügen.

Erhitzt man aequimolekulare Mengen von Monojodmethylalkylsulfon mit Natriumaethylat unter gewöhnlichem Druck in alkoholischer Lösung auf 80—90°, so geht die Umsetzung

[1]) L. c.

der beiden Agentien sehr glatt vor sich. Der freiwerdende Sauerstoff wird hauptsächlich zur Ueberführung des Jodnatriums in jodsaures Salz verbraucht, zugleich können aber auch Oxydationsprodukte des Alkohols sowie geringe Mengen von Jodoform constatirt werden. Bemerkenswerth ist auch noch, dass aus dem Monojodsubstitut die Gruppe $C_6 H_5 SO_2$ abgespalten und in benzolsulfinsaures Natrium $C_6 H_5 SO_2 Na$ umgewandelt wird, indessen nur in sehr geringem Maasse. Wie das Jodsubstitut, so verhalten sich auch die Chlor- und Bromsubstitute.

Nachdem so die Einwirkung eines alkylsulfinsauren Salzes auf ein Dihalogensubstitut des Methans nicht die gewünschten Resultate geliefert, wurde ein Versuch mit dem entsprechenden Disubstitut des Aethans gemacht, und zwar wurde hierzu das Aethylidenchlorid gewählt.

## II. Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Aethylidenchlorid.

### a. Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Aethylidenchlorid.

2,5 g Aethylidenchlorid (ein Mol) wurden mit 5,5 g wasserhaltigem benzolsulfinsauren Natrium (zwei Mol) in alkoholischer Lösung einen Tag lang im Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Da keine Einwirkung stattgefunden, wurde die Lösung in ein Rohr eingeschmolzen und auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war Druck nicht vorhanden; der Inhalt, welcher saure Reaktion zeigte, roch noch nach unverändertem Aethylidenchlorid. Nach dem Abdunsten des letzteren, sowie des Alkohols, resultirte auf Zusatz von Wasser zu dem Rückstande ein gelbes, bald erstarrendes Oel, welches aus Wasser und Spiritus umkrystallisirt, weisse, chlorfreie Nadeln lieferte, die bei 58—60° schmolzen und deren Analyse sie als Phenyldisulfid erkennen liess.

0,1205 g Substanz lieferten mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt

0,2915 g $CO_2$ = 0,0795 g C = 65,9% C.

0,054 g $H_2O$ = 0,00600 g H = 4,9% H.

0,1125 g Substanz gaben mit Soda und Salpeter geglüht 0,245 g $BaSO_4$ = 0,036826 g S = 29,9% S.

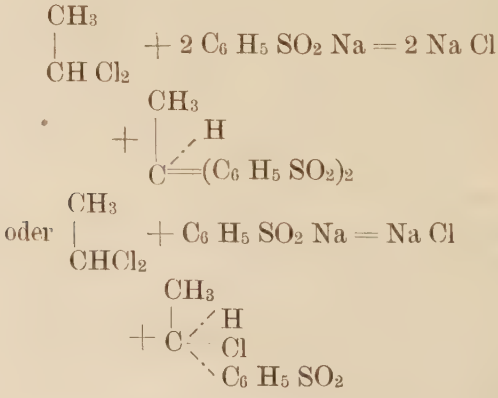
| Berechnet für $(C_6H_5)_2S_2$ | | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| | | | I. | iI. |
| $C_{12}$ = | 144 = | 66,1% | 65,9% | — |
| $H_{10}$ = | 10 = | 4,6% | 4,9% | — |
| $S_2$ = | 64 = | 29,3% | — | 29,9%. |
| | 218 | 100,00 | | |

In der von der krystallinischen Masse abgelaufenen sauren Flüssigkeit, befanden sich neben unverändertem benzolsulfinsauren Natrium, Chlornatrium und geringe Mengen von benzolsulfonsaurem Natrium.

Bei einem unter denselben Bedingungen angestellten Versuche wurden dieselben Resultate erhalten.

Bei Ausschluss von Wasser, z. B. in der Lösung von Benzol wirkt Aethylidenchlorid auf benzolsulfinsaures Natrium nicht ein.

Es geht hieraus hervor, dass bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Aethylidenchlorid die Umsetzung nicht nach den Gleichungen:



verläuft, dass also weder ein Aethylidendiphenylsulfon noch ein Chloraethylidenphenylsulfon gebildet wird.

Die Entstehung des Phenyldisulfids kann dadurch erklärt werden, dass sich aus dem Aethylidenchlorid gemäss der Gleichung: $CH_3 — CHCl_2 + H_2O \quad CH_3 — COH + 2\,HCl$. Acetaldehyd gebildet, welcher reducirend auf die durch die entstehende Salzsäure aus dem benzolsulfinsaurem Natrium freiwerdende Sulfinsäure zu Phenylsulfhydrat und Phenyldisulfid wirkt. Das Sulfhydrat seinerseits setzt sich mit der Benzolsulfinsäure zu Disulfid um.

Die geringen Mengen von Benzolsulfonsäure sind auf den Zerfall eines Theils der Sulfinsäure in Disulfoxyd und Sulfonsäure zurückzuführen.

Es wurde nun weiter untersucht, wie sich paratoluolsulfinsaures Natrium gegen Aethylidenchlorid verhalten würde.

### b. Einwirkung von paratoluolsulfinsaurem Natrium auf Aethylidenchlorid.

2,5 g Aethylidenchlorid (ein Mol.) wurden mit 4,5 g paratoluolsulfinsaurem Natrium (zwei Mol.) im geschlossenen Rohre in alkoholischer Lösung fünf Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war Druck nicht vorhanden, dagegen Geruch nach Aethylidenchlorid wahrnehmbar. Der Inhalt wurde von dem Alkohol, sowie dem nicht in Reaktion getretenen Aethylidenchlorid befreit, worauf sich bei Zusatz von Wasser, zur Lösung der Salze zu dem Rückstande, ein gelbliches Oel abschied, welches in Aether aufgenommen wurde. Letzterer hinterliess nach dem Verdunsten eine feste Krystallmasse, die auch Alkohol umkrystallisirt, weisse prismatische Blättchen lieferte, die bei 84° schmolzen und deren Analyse sie als Monochloraethyliden paratoluylsulfon[1]) erkennen liess.

0,1870 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,122 g Ag.
0,0301698 g Cl = 16,13% Cl.

[1]) Identisch mit den aus α Dichlorpropionsäure und paratoluolsulfinsaurem Natrium, sowie aus α Paratoluylsulfonpropionsäure und Chlor dargestellten Körpern. Cf. Fortsetzung der Arbeit pg. 31 und 36.

Berechnet für $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \quad \diagup H \\ C \leftarrow Cl \\ \quad \diagdown C_7 H_7 SO_2 \end{array} = Cl - 16{,}25\%$.

In der wässrigen Lösung der Salze befand sich neben Chlornatrium nur nicht im Reaktion getretenes paratoluolsulfinsaures Salz.

Hiernach verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{array} + C_7 H_7 SO_2 Na = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \quad \diagup H \\ C \leftarrow Cl \\ \quad \diagdown C_7 H_7 SO_2 \end{array} + Na\,Cl,$$

jedoch ist die Einwirkung nicht eine vollständige, die Ausbeute an dem gechlorten Sulfon nur eine geringe, da beide Agentien theilweise ausser Reaktion bleiben.

Wie sich paratoluolsulfinsaures Natrium anders verhält gegen Aethylidenchlorid wie benzolsulfinsaures Natrium, so erweist es sich auch reaktionsfähiger gegen $\alpha$ Dichlorpropionsäure, wie im Laufe dieser Arbeit noch weiter gezeigt werden wird.

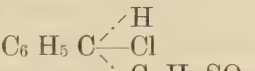
Nachdem nun die Versuche Disulfone mit den beiden Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatom zu erhalten, bei der Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf zwei Dihalogensubstitute der fetten Kohlenwasserstoffe, das Methylenjodid und Aethylidenchlorid nicht zu den gewünschten Resultaten geführt hatten, versuchte ich ein Disulfon darzustellen, indem ich alkylsulfinsaures Salz auf ein Dihalogensubstitut der aromatischen Reihe, in welchem sich die beiden Halogenatome in der Seitenkette befinden, einwirken liess und wählte zu diesem Zwecke das Benzalchlorid.

## III. Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Benzalchlorid.

### a. Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Benzalchlorid.

10 g Benzalchlorid (ein Mol.) wurde mit 20 g benzolsulfinsaurem Natrium (zwei Mol.) in alkoholischer Lösung auf

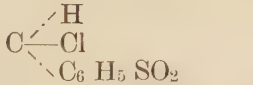
dem Wasserbade zwei Tage lang im Kolben mit Rückflusskühler erwärmt. Da die Flüssigkeit sauer wurde, ward von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natrium neutralisirt. Nach Beendigung der Reaktion, d. h. als die Flüssigkeit neutral blieb und kein Kochsalz mehr abgeschieden wurde, wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mehrfach mit Aether ausgezogen. Es blieb eine sowohl in Aether wie auch in heissem Alkohol schwer, in Wasser unlösliche Masse zurück, die dagegen in siedendem Eisessig sich leicht löste. Aus letzterem umkrystallisirt entstanden feine, farblose, prismatische Nadeln, die halogenhaltig waren und bei 178° schmolzen. Die Analyse derselben lieferte für Monochlortoluylenphenylsulfon



stimmende Resultate.

0,2205 g Substanz gaben mit Cu O und Pb Cr $O_4$ verbrannt 0,4705 g $CO_2$ = 0,1283181 g C = 58,20% C. und 0,0790 g $H_2O$ = 0,00877 g H = 3,98% H.

0,2355 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,126 g Ag Cl = 0,03115854 g Cl = 13,23% Cl.

Berechnet für 

| | | | Gefunden | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{13}$ | = 156 | = 58,55% | 58,20% | — |
| $H_{11}$ | = 11 | = 4,15% | 3,98% | — |
| Cl | = 35,5 | = 13,30% | — | 13,23% |
| S | = 32 | = 12,00% | — | — |
| $O_2$ | = 32 | = 12,00% | — | — |
| | 266,5 | 100,00% | | |

Der Aether hinterliess ein von wenig Krystallen durchsetztes Oel, welches stark nach Benzaldehyd roch. Um beide Produkte zu trennen, wurde der Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei Benzaldehyd und Spuren

von Phenylsulfhydrat und Phenyldisulfid übergingen. Als Rückstand blieben in der wässrigen Flüssigkeit geringe Mengen einer krystallinischen Substanz, die aus Eisessig umkrystallisirt, wiederum bei 178° schmolz und mit dem oben erhaltenen Chloride identisch war. In der wässrigen Lösung der Salze befanden sich neben benzolsulfinsaurem Natrium, Kochsalz und benzolsulfonsaures Natrium.

b. Einwirkung von paratoluolsulfinsaurem Natrium auf Benzalchlorid.

In einer der oben beschriebenen analogen Weise wurde Benzalchlorid mit paratoluolsulfinsaurem Natrium behandelt. Als Reaktionsprodukte resultirten Benzaldehyd, Kochsalz, Spuren von sulfonsaurem Salz, Disulfid und Sulfhydrat und ein in Aether, heissem Alkohol und Wasser schwer, in siedendem Eisessig leicht löslicher Körper. Aus dem letzteren Lösungsmittel umkrystallisirt, entstanden feine, gelblichweisse, bei 203° schmelzende Nadeln, die aus Monochlortoluylenparatoluylsulfon bestanden.

0,220 g Substanz gaben mit Ca O geglüht
0,110 g Ag Cl = 0,272019 g Cl = 12,36% Cl.

0,180 g Substanz gaben mit Cu O und Pb Cr $O_4$ verbrannt
0,390 g $CO_2$ = 0,1063636 g C = 59,1% C
0,078 g $H_2O$ = 0,008666 g H = 4,8% H.

0,160 g Substanz gaben mit Cu O und Pb Cr $O_4$ verbrannt
0,3485 g $CO_2$ = 0,09504545 g C = 59,4% C
0,0685 g $H_2O$ = 0,0076111 g H = 4,75% H.

Berechnet für $C_6H_5C\begin{matrix}H\\Cl\\C_7H_7SO_2\end{matrix}$

| | | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III |
| $C_{14}$ | = 168 | = 59,8% | 59,1% | 59,4% | — |
| $H_{13}$ | = 13 | = 4,6% | 4,8% | 4,75% | — |
| Cl | = 35,5 | = 12,7% | — | — | 12,36% |
| S | = 32 | = 11,4% | — | — | — |
| $O_2$ | = 32 | = 11,5% | — | — | — |
| | 280,5 | 100,0% | | | |

Bei der Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Benzalchlorid wird also in dem letzterem nur ein Chloratom durch eine Alkylsulfongruppe ersetzt nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHCl_2 + R_1SO_2Na = C_6H_5C\begin{matrix}H\\Cl\\R_1SO_2\end{matrix} + NaCl.$$

($R_1$ bedeutet ein einwerthiges Alkyl), ein Disulfon nicht gebildet. Indessen ist die Ausbeute an Chlorsubstitut nur eine sehr geringe (4% der theoretisch erforderlichen Menge), da nebenher ein anderer Prozess, nämlich die Bildung von Benzaldehyd aus dem Benzalchlorid vor sich geht. Wird letzteres mit benzolsulfinsaurem Natrium unter gewöhnlichem Druck in alkoholischer Lösung erhitzt, so verläuft neben der Bildung des obengenannten Chlorsubstituts die Reaktion der beiden Agentien nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHCl_2 + 2\,C_6H_5SO_2Na + H_2O = C_6H_5COH + 2\,C_6H_5SO_2H + 2\,NaCl,$$

indem Benzaldehyd unter Sulfinsäureabspaltung entsteht. Wird die Flüssigkeit bei jedesmaligem Sauerwerden neutralisirt, so wird die ganze Menge des Benzalchlorids in Benzaldehyd übergeführt. Man kann mit einer geringen Menge von benzolsulfinsaurem Salz verhältnissmässig grosse Mengen von Benzalchlorid in Benzaldehyd überführen. Dass die Umwandlung nicht ins Unendliche geht, erhellt daraus, dass Benzaldehyd reducirend auf die Sulfinsäure wirkt, was einerseits durch die Bildung von Phenylsulfhydrat und Phenyldisulfid, anderseits durch das Entstehen von Benzolsulfonsäure bewiesen wird.

## B. Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Dichloressigsäure.

Nach den geschilderten negativen Resultaten verfolgte ich das erstrebte Ziel in anderer Weise.

Nachdem *S. Gabriel*[1]) gezeigt, dass sich die Alkalisalze

[1]) S. Gabriel: Ueber die Darstellung von Sulfonacetsäuren. Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 833.

monohalogensubstituirter Säuren der aliphatischen Reihe mit alkylsulfinsauren Salzen leicht unter Bildung von Chlormetall in die Salze alkylsulfonirter Säuren umsetzen und *R. Otto*[1]) gefunden, dass letztere beim Erhitzen in ein den Säuren entsprechendes Sulfon und saures kohlensaures Alkali zerfallen, so z. B. monochloressigsaures Natrium mit benzolsulfinsaurem Natrium phenylsulfonessigsaures Natrium giebt, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,Cl \\ | \\ COO\,Na \end{array} + C_6\,H_5\,SO_2\,Na = Na\,Cl + \begin{array}{l} CH_2\,C_6\,H_5\,SO_2 \\ | \\ COO\,Na \end{array}$$

und dieses gemäss der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_2{-}C_6\,H_5\,SO_2 \\ | \\ COO\,Na \end{array} + H_2\,O = CH_3{-}C_6\,H_5\,SO_2 + CO_3\,H\,Na$$

in saures kohlensaures Alkali und Methylphenylsulfon zerfällt, erschien es möglich, durch Einwirkung von sulfinsauren Salzen auf die Salze solcher Dihalogensubstitute von Fettsäuren, welche die beiden Halogenatome mit einem Kohlenstoffatom verbunden enthalten, zu den Salzen dialkylsulfonirter Fettsäuren zu gelangen, aus welchen dann analog den Salzen der monoalkylsulfonirten Säuren unter Abspaltung von saurem kohlensauren Alkali Disulfone der gesuchten Constitution sich bilden konnten. So z. B.

$$\begin{array}{l} CH\,Cl_2 \\ | \\ COO\,Na \end{array} + 2\,C_6\,H_5\,SO_2\,Na = \begin{array}{l} CH = (C_6\,H_5\,SO_2)_2 \\ | \\ COO\,Na \end{array} + 2\,Na\,Cl$$

$$\begin{array}{l} CH = (C_6\,H_5\,SO_2)_2 \\ | \\ COO\,Na \end{array} + H_2\,O = C\!\!<\!\!\begin{array}{l} C_6\,H_5\,SO_2 \\ H_2 \\ C_6\,H_5\,SO_2 \end{array} + CO_3\,H\,Na$$

Zur experimentellen Prüfung dieser Annahme liess ich alkylsulfinsaures Salz auf das Natriumsalz der einfachsten bekannten dihalogensubstituirten Fettsäure, der Dichloressigsäure, einwirken.

---

[1]) R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_n\,H_{2n}\,O_2$. Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 154.

a. Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf dichloressigsaures Natrium.

2,5 g Dichloressigsäure (ein Mol.) wurden zu einer Lösung von 6,5 g benzolsulfinsaurem Natrium (zwei Mol.) in Wasser gesetzt, mit Soda neutralisirt und auf dem Wasserbade ungefähr zwei Tage lang erhitzt. Unter Kohlensäureentwicklung und Alkalischwerden der Flüssigkeit, wurde ein Oel abgeschieden, welches in der Kälte erstarrte und aus Spiritus umkrystallisirt weisse rhombische Tafeln lieferte, welche bei 52/53° schmolzen und deren Analyse sie als Monochlormethylphenylsulfon[1]) $CH_2Cl - C_6H_5SO_2$ erkennen liess.

0,2897 g Substanz gaben mit Cu O und Pb $CrO_4$ verbrannt
0,4694 g $CO_2$ = 0,128018 g C = 44,19% C
0,0978 g $H_2O$ = 0,010866 g H = 3,75% H.
0,2822 g Substanz gaben mit Soda und Salpeter geglüht
0,4428 g $BaSO_4$ = 0,04708 g S = 16,68% S.

[1]) Es sei mir gestattet eine kurze Mittheilung über das Verhalten dieser Verbindung gegen verschiedene Agentien zu machen.

I. Verhalten gegen benzolsulfinsaures Natrium.

Es war nicht möglich das Chloratom durch Einwirkung einer aequimolekularen Menge von benzolsulfinsaurem Natrium durch eine Phenylsulfongruppe zu ersetzen. Erhitzt man die beiden Agentien in alkoholischer Lösung unter Druck auf eine Temperatur von 180°, so verläuft eine der beim Methylenjodid und benzolsulfinsaurem Natrium beschriebene ähnliche Reaktion und wird auch hier Methylphenylsulfon gebildet.

II. Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit.

Eine alkoholische Lösung von Monochlormethylphenylsulfon wurde einige Tage lang mit Natriumamalgam erwärmt. Die Reaktion trat in der Weise ein, dass unter Bildung von Kochsalz benzolsulfinsaures Natrium (nachgewiesen durch Ueberführung in Phenylsulfhydrat mittelst Zink und Schwefelsäure, sowie durch Sulfinsäurereaktion (mittelst conc. Schwefelsäure)) und ein nicht näher untersuchtes gasförmiges Produkt, wahrscheinlich Aethylen oder Aethan entstanden.

III. Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung.

Nach etwa viertägiger Behandlung einer alkoholischen Lösung des Chlorsubstituts mit Zink und Schwefelsäure bei gewöhnlicher

| Berechnet für $CH_2Cl\,C_6H_5SO_2$ | | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|
| $C_7 = 84$ | $= 44{,}1\%$ | 44,19% | — |
| $H_7 = 7$ | $= 3{,}7\%$ | 3,75% | — |
| $Cl = 35{,}5$ | $= 18{,}6\%$ | — | — |
| $S = 32$ | $= 16{,}8\%$ | — | 16,68% |
| $O_2 = 32$ | $= 16{,}8\%$ | — | — |
| 190,5 | 100,0% | | |

In der von der Krystallmasse abgelaufenen alkalischen Flüssigkeit befanden sich, ausser nicht in Reaktion getretenem benzolsulfinsauren Natrium nur Chlornatrium und kohlensaures Salz. Die Ausbeute an Sulfon entsprach der theoretisch erforderlichen Menge.

b. Einwirkung von dichloressigsaurem Natrium auf paratoluolsulfinsaures Natrium.

12,9 g Dichloressigsäure (ein Mol.) wurden mit einer Lösung von 17,8 g paratoluolsulfinsaurem Natrium (zwei Mol.) in Wasser vermischt, mit Soda neutralisirt und auf dem Wasserbade zwei Tage lang erwärmt. Es schied sich wiederum unter Kohlensäureentwicklung und Alkalischwerden der Flüssigkeit ein Oel aus, welches in der Kälte krystallinisch erstarrte und nach Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren

Temperatur, wurde dasselbe glatt zu Methylphenylsulfon (Schmp. 87-88°) reducirt.

IV. Verhalten gegen feuchtes Silberoxyd.

Monochlormethylphenylsulfon in alkoholischer Lösung mit den aequimolekularen Mengen von feuchtem Silberoxyd im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt, zeigte keine Veränderung. Der Sauerstoff des Silberoxyds hatte lediglich zur Oxydation des Alkohols gedient.

V. Verhalten gegen Natrium und Natriumamalgam bei Ausschluss von Wasser.

Versuche des Chlorsubstitut in einer Lösung von Benzol im Sinne der Gleichung:

$$2\,CH_2Cl - C_6H_5SO_2 + Na_2 = \begin{matrix} CH_2 - C_6H_5SO_2 \\ | \\ CH_2 - C_6H_5SO_2 \end{matrix} + 2\,NaCl$$

durch Natrium oder Natriumamalgam zu Aethylendiphenylsulfon zu condensiren, führten zu keinem Resultate, da der Körper in beiden Fällen unverändert blieb.

aus Spiritus kleine weisse, dem Kaliumchlorat ähnliche, Tafeln und Blättchen von hoher Krystallisationsfähigkeit lieferte, die bei 84° schmolzen und deren Analyse für Monochlormethylparatoluylsulfon $CH_2Cl - C_7H_7SO_2$ stimmende Resultate lieferte.

0,2505 g Substanz gaben mit Ca O geglüht
0,178 g Ag Cl = 0,04401762 g Cl = 17,5% Cl.

| Berechnet für $CH_2Cl\,C_7H_7SO_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_8$ = 96 | = 46,9% | — |
| $H_9$ = 9 | = 4,4% | — |
| Cl = 35,5 | = 17,3% | 17,5% |
| S = 32 | = 15,7% | — |
| $O_2$ = 32 | = 15,7% | — |
| 204,5 | 100,0% | |

In der von der Krystallmasse abgelaufenen alkalischen Flüssigkeit befanden sich neben nicht in Reaktion getretenem paratoluolsulfinsauren Natrium nur Kochsalz und kohlensaures Natrium. Die Ausbeute an Sulfon entsprach auch hier der Menge, wie die Theorie sie verlangt.

Aus den beiden soeben beschriebenen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung eines Moleküles des Natriumsalzes der Dichloressigsäure auf zwei Moleküle des gleichen Salzes der Benzolsulfinsäure bezw. Paratoluolsulfinsäure in ersterem unter den angegebenen Bedingungen nur ein Chloratom durch eine Alkylsulfongruppe ersetzt wird, dass das so entstehende Salz einer gechlorten Alkylsulfonessigsäure sofort in Monochlormethylalkylsulfon und kohlensaures Alkali zerfällt, die Reaktion also nach den allgemeinen Gleichungen sich vollzieht:

$$\begin{array}{l} CH\,X_2 \\ | \\ COO\,Me \end{array} + R\,SO_2\,Me = \begin{array}{l} CH\,X - R\,SO_2 \\ | \\ COO\,Me \end{array} + Me\,X \text{ und}$$

$$\begin{array}{l} C\,H\,X - R\,SO_2 \\ | \\ COO\,Me \end{array} + H_2O = CH_2\,X - R\,SO_2 + CO_3\,H\,Me^{1})$$

[1]) R bedeutet ein einwerthiges Alkyl, X ein Halogon und Me ein einwerthiges Metall.

## C. Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Dichloressigaether.

Es lag nun nahe das Verhalten alkylsulfinsaurer Salze gegen Dichloressigaether zu untersuchen. Falls nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CHX_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,R\,SO_2\,Na = \begin{array}{l} CH(R\,SO_2)_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,Na\,X$$

dabei Dialkylsulfonessigsäureester gebildet wurden, so konnten aus diesen dann durch Verseifen und demnächstigen Zerfall des entstehenden Salzes Disulfone erhalten werden.

### a. Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Dichloressigsäureaether.

Da die Einwirkung der beiden Agentien in Alkohol auf einander unter gewöhnlichem Druck beim Erwärmen nicht vor sich ging, so wurden ein Mol. Aether mit zwei Mol. Salz in demselben Lösungsmittel im geschlossenen Rohre auf 150° erwärmt. Beim Oeffnen der Röhre war starker Druck vorhanden und es entwich reichlich Kohlensäure, die durch Kalkwasser nachgewiesen wurde. Nach dem Abdunsten des Alkohols schied sich auf Zusatz von Wasser eine reichliche Menge eines bald erstarrenden Oels aus, welches aus Alkohol umkrystallisirt Tafeln vom Schmelzpunkt 52° lieferte, die nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften Monochlormethylphenylsulfon[1]) $CH_2Cl\,C_6H_5\,SO_2$ waren

0,1505 g Substanz gaben mit CaO geglüht 0,114 g AgCl = 0,02819106 g Cl = 18,7 % Cl.

Berechnet für $CH_2Cl\,C_6H_5\,SO_2$ = 18,6 % Cl[2]).

Die wässrige Lösung der Salze wurde eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, wobei Kochsalz ungelöst zurückblieb.

---

[1]) Identisch mit dem aus dichloressigsaurem Natrium und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellten Körper.

[2]) Pg. 21.

Die beim Verdunsten des Alkohols entstandenen Krystalle wurden analysirt; es zeigte sich, dass dieselben benzolsulfonsaures Natrium waren.

0,0555 g Substanz, welche bei 120° getrocknet 0,005 g Wasser verlor, lieferte nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0202 g $Na_2SO_4$ = 0,00655 g Na = 12,97 % Na bezogen auf wasserfreies, 11,81 % Na auf wasserhaltiges Salz.

Berechnet für $C_6H_5SO_3Na$ ohne $H_2O$ = 12,7 % Na

„ „ $C_6H_5SO_3Na + H_2O$ = 11,6 % Na.

b. Einwirkung von paratoluolsulfinsaurem Natrium auf Dichloressigsäureaether.

5 g Aether (ein Mol.) wurden mit 11,2 g Salz (zwei Mol.) in alkoholischer Lösung mehrere Stunden im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war wiederum Druck, von Kohlensäure herrührend, vorhanden. Nachdem der Inhalt vom Alkohol befreit war, wurde zu dem Rückstande Wasser gesetzt, worauf die Salze in Lösung gingen und eine Krystallmasse ausgeschieden wurde, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Spiritus kleine weisse, bei 80/81° schmelzende, aus Monochlormethylparatoluylsulfon bestehende Blättchen lieferte.

0,1515 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,1075 g Ag Cl = 0,0265834 g Cl = 17,5 % Cl.

Berechnet für $CH_2ClC_7H_7SO_2$ = 17,3 % Cl[1])

Die wässrige Lösung der Salze wie beim vorigen Versuche behandelt, lieferte Chlornatrium und sulfonsaures Salz. 0,208 g Salz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,005 g $H_2O$ und gaben nach Abrauchen mit $H_2SO_4$ 0,075 g $Na_2SO_4$ = 0,024295 g Na = 11,96 % Na.

Berechnet für wasserfreies $C_7H_7SO_3Na$ = 11,85 % Na.

Werden die beiden Agentien in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 180° erhitzt, so geht analog den unter A. I. beschriebenen Versuchen die Reaktion nach der Gleichung:

[1]) Pg. 23.

$$\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,RSO_2Na + 2\,H_2O = CH_3 - RSO_2 + 2\,NaCl + RSO_3H + C_2H_5OH$$

unter Bildung von sulfonsaurem Salz und Methylalkylsulfon vor sich. Es ist anzunehmen, dass das im Alkohol befindliche Wasser verseifend auf den Dichloressigaether eingewirkt und dass die entstehende Dichloressigsäure mit alkylsulfinsaurem Salz sich zuerst zu Monochlormethylalkylsulfon und dieses mit weiteren Mengen des Salzes zu Methylalkylsulfon umgesetzt hat.

Versuche, Dichloressigaether bei Ausschluss von Wasser, z. B. in der Lösung von Benzol auf alkylsulfinsaure Salze einwirken zu lassen, führten zu keinem Resultate, da die beiden Agentien ausser Reaktion bleiben.

Bemerkenswerth ist noch, dass bei den obigen Versuchen, trotzdem die Reaktion nur bis zur Bildung des Monochlormethylalkylsulfons vor sich gegangen, sulfonsaures Salz entstanden war, da nach den gemachten Erfahrungen das Vorhandensein des letzteren schon die Bildung von Methylalkylsulfon bedingt.

Eine dem Dichloressigaether entsprechende Dialkylsulfonverbindung wird also nicht gebildet. Wann die Verseifung des Aethers eintritt, ob vor oder nach der Einwirkung des alkylsulfinsauren Salzes auf denselben, diese Frage wird weiter unten[1]) näher erörtert werden.

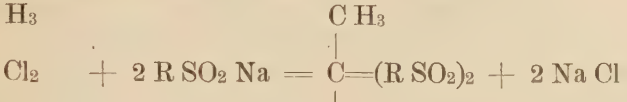
## D. Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf α-Dichlorpropionsäure.

Nachdem so die Versuche Disulfone aus den Salzen und Estern der Dichloressigsäure darzustellen, nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatten, wurde die Aufgabe mittelst der nächsten Homologen, der α Dichlorpropionsäure, zu lösen versucht.

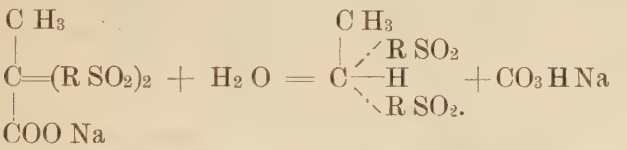
[1]) Bei der Einwirkung von Chlor auf Phenylsulfonessigsäureester.

Wie phenylsulfonessigsaures Natrium beim Erhitzen in Methylphenylsulfon und kohlensaures Alkali zerfällt, so zersetzt sich nach Beobachtungen von *R. Otto*[1]) α phenylsulfonpropionsaures Natrium in Aethylphenylsulfon und kohlensaures Natrium.

Wenn sich daher α dichlorpropionsaures Natrium mit alkylsulfinsaurem Natrium, nach der Gleichung:



zu Kochsalz und α dialkylsulfonpropionsaurem Natrium umsetzten, konnte durch weitere Zersetzung des letzteren Salzes Aethylidendialkylsulfon entstehen.



a. Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf α Dichlorpropionsäure.

17,5 g α Dichlorpropionsäure (ein Mol.) wurden mit einer wässrigen Lösung von 36 g benzolsulfinsaurem Natrium vermischt, das Gemisch mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und am Rückflusskühler ca. 80 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Kohlensäureentwickelung und Alkalischwerden der Flüssigkeit, schied sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist in feinen prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 179/180° erhalten wurde. Dieser Körper erwies sich als vollständig identisch mit dem von *R. Otto* und *H. Damköhler*[2]) dargestellten Aethylendiphenylsulfon. Sowohl der Schmelzpunkt, wie auch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 154.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 171 u. 322.

die nebenstehende Analyse und sein Verhalten gegen Kalilauge lassen über die Identität der beiden Körper keinen Zweifel aufkommen.

I. 0,3580 g Substanz gaben mit Cu O und Pb Cr $O_4$ verbrannt
0,7233 g $CO_2$ = 0,1972 g C = 55,09% C und
0,1575 g $H_2O$ = 0,0175 g H = 4,88% H.

II. 0,203 g Substanz gaben mit Pb Cr $O_4$ verbrannt
0,4025 g $CO_2$ = 0,1097728 C = 54,13% C
und 0,08425 g $H_2O$ = 0,00935 g H = 4,61% H.

III. 0,2113 g Substanz gaben mit Soda und Salpeter geglüht
0,331 g Ba $SO_4$ = 0,04546 g S = 21,2% S.

$CH_2-C_6H_5SO_2$
Berechnet für |
$CH_2-C_6H_5SO_2$

| | | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | I | II | III |
| $C_{14}$ | = 168 | = 54,2% | 55,09% | 54,13% | — |
| $H_{14}$ | = 14 | = 4,5% | 4,88% | 4,61% | — |
| $S_2$ | = 64 | = 20,65% | — | — | 21,2% |
| $O_4$ | = 64 | = 20,65% | — | — | — |
| | 310 | 100,00% | | | |

In der von den Krystallen abgelaufenen Mutterlauge befanden sich geringe Mengen eines chlorhaltigen Körpers.

In der alkalischen Flüssigkeit, wurden nur Kochsalz und kohlensaures Natrium nachgewiesen. Da nun der α Dichlorpropionsäure die Formel

$CH_3$
|
$CCl_2$
|
COOH

zukommt und man daher ein Aethylidendiphenylsulfon

$CH_3$
|
C $C_6H_5SO_2$
C
H
$C_6H_5SO_2$

erwarten durfte, so lässt sich das Entstehen des Aethylen-

diphenylsulfons $\begin{matrix} CH_2—C_6H_5SO_2 \\ | \\ CH_2—C_6H_5SO_2 \end{matrix}$ nur durch die Annahme

einer molekularen Umlagerung erklären, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

Um grössere Mengen des oben schon erwähnten, in der spirituösen Mutterlauge befindlichen, chlorhaltigen Körpers zu erhalten, wurden zwei weitere Versuche mit grösseren Mengen von Ausgangsmaterial angestellt. Zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von 50 g Salz wurden 22 g Säure gesetzt, das Gemisch mit Soda neutralisirt und längere Zeit wie oben erhitzt. Unter Kohlensäureentwicklung schieden sich aus der Lösung feine prismatische Nadeln aus, deren Menge auf Zusatz von Wasser noch vermehrt wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt schmolzen sie bei 179° und waren nach ihrem Verhalten identisch mit Aethylendiphenylsulfon. Aus der von der ersten Krystallisation abgelaufenen Mutterlauge krystallisirten kleine chlorhaltige Blättchen aus, gemengt mit sich gleichzeitig abscheidendem Aethylendiphenylsulfon, die in unreinem Zustande bei 48-51°, nach mehrfachem fraktionirten Umkrystallisiren aus Weingeist bei 52° schmolzen. Die Menge derselben war immerhin noch so gering, dass die Trennung von dem Aethylendiphenylsulfon nicht völlig erzielt werden und die Analyse derselben daher nur ungenaue Resultate liefern konnte.

0,18025 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,11725 g Ag Cl = 0,029055 g Cl = 16,09% Cl.

Der Chlorgehalt näherte sich aber immerhin dem eines Monochloraethylphenylsulfons, welches 17,36% Cl enthalten soll.

Die von dem abgeschiedenen Aethylendiphenylsulfon getrennte wässrige Lösung gab beim Eindunsten noch weitere Mengen des in Wasser nicht ganz unlöslichen Sulfons. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde der Rückstand zur Abscheidung des Kochsalzes mit Alkohol ausgezogen, worauf sich

in der alkoholischen Flüssigkeit merkliche Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium zeigten, welches nicht in Reaktion getreten war. Das Salz wurde mehrfach umkrystallisirt und analysirt.

0,270 g Salz verloren bei 130° getrocknet 0,0535 g Wasser. Nach Abrauchen mit Schwefelsäure resultirten

$$0{,}094 \text{ g } Na_2SO_4 = 0{,}03045 \text{ g Na.}$$

Berechnet auf wasserfreies Salz 14,06% Na
„ „ wasserhaltiges „ 11,28% Na
„ „ $C_6H_5SO_2Na$ = 14,02% Na
„ „ „ + 1 aq = 12,6% Na
„ „ „ + 2 aq = 11,5% Na

Hierauf wurde versucht unter anderen Versuchsbedingungen grössere Mengen des gechlorten Sulfons zu erhalten.

Eine wässrige Lösung von 50 g Salz wurde mit 22 g Säure vermischt und nach Neutralisation mit kohlensaurem Natrium zur Trockne gedampft. Beim Lösen des Rückstandes in Wasser blieben Krystalle von Aethylendiphenylsulfon, gemengt mit einer reichlichen Menge des gechlorten Sulfons zurück. Durch mehrfaches fraktionirtes Umkrystalliren wurde das letztere jetzt rein gehalten und bildete farblose bei 52° schmelzende Tafeln. Die Analyse lieferte für Monochloraethylphenylsulfon stimmende Resultate.

0,143 g Substanz lieferten nach Glühen mit CaO
0,100 g AgCl = 0,024729 g Cl = 17,26% Cl.

| Berechnet für $CH_3—CHCl—C_6H_5SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | = 96 | = 46,94% | — |
| $H_9$ | = 9 | = 4,40% | — |
| Cl | = 35,5 | = 17,36% | 17,26% |
| S | = 32 | = 15,65% | — |
| $O_2$ | = 32 | = 15,65% | — |
| | 204,5 | 100,00% | |

b. Einwirkung von paratoluolsulfinsaurem Natrium auf α-Dichlorpropionsäure.

1,4 g α-Dichlorpropionsäure (ein Mol.) und 3,6 g paratoluolsulfinsaures Natrium (zwei Mol.) wurden in verdünntem Alkohol gelöst, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, zuerst $1^1/_2$ Tage am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Trockne gedämpft. Der Rückstand liess auf Zusatz von Wasser eine in diesem unlösliche Masse zurück, die aus Alkohol umkrystallisirt, kleine chlorhaltige, bei 84° schmelzende, Blättchen lieferte. Dieselben bestanden aus Monochloraethylparatoluylsulfon.

0,3515 g Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt
0,6355 g $CO_2$ = 0,173318 g C = 49,3% C und
0,168 g $H_2O$ = 0,018666 g H = 5,3% H.
0,3785 g Substanz gaben mit CaO geglüht
0,2509 g AgCl = 0,0620476 g Cl = 16,44% Cl.

| Berechnet für $CH_3—CHCl—C_7H_7SO_2$ | | | Gefunden I | Gefunden II |
|---|---|---|---|---|
| $C_9$ | = 108 | 49,43% | 49,3% | — |
| $H_{11}$ | = 11 | = 5,03% | 5,3% | — |
| Cl | = 35,5 | = 16,24% | — | 16,44% |
| S | = 32 | = 14,65% | — | — |
| $O_2$ | = 32 | = 14,65% | — | — |
| | 218,5 | 100,00% | | |

Beim nochmaligen Eindunsten der wässrigen Lösung schieden sich noch weitere Mengen des gechlorten Sulfons aus. Da die Flüssigkeit aber noch nicht in Reaktion getretenes paratoluolsulfinsaures Natrium enthielt, so wurde eine nicht näher gewogene Menge von α Dichlorpropionsäure hinzugesetzt, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und eingedampft. Nach mehrmaligem Zusatz von Wasser zu dem Rückstande und Wiedereindampfen der entstandenen Lösung, schieden sich Nadeln aus. die aus Spiritus umkrystallisirt bei 200 201° schmolzen. Dieselben zeigten sich durch Krystallform (filzige Nadeln), Schmelzpunkt und Analyse identisch mit dem von

*R. Otto* und *H. Damköhler*[1]) dargestellten Aethylendiparatoluylsulfon.

0,217 g Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt
0,4487 g $CO_2$ = 0,1223737 g C = 56,4% C und
0,1082 g $H_2O$ = 0,120211 g H = 5,5%.

| Berechnet für $CH_2—C_7H_7SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_{16}$ | = 192 | = 56,80% | 56,4% |
| $H_{18}$ | 18 | = 5,32% | 5,5% |
| $S_2$ | = 64 | = 18,94% | — |
| $O_4$ | = 64 | = 18,94% | — |
| | 338 | 100,00% | |

Versuche, das erhaltene Monochloraethylparatoluylsulfon durch paratoluolsulfinsaures Natrium unter Druck und bei einer Temperatur von 200° in Aethylendiparatoluylsulfon bezw. Aethylidendiparatoluylsulfon umzuwandeln, waren erfolglos.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf α Dichlorpropionsäure die Reaktion wesentlich nach der Gleichung:

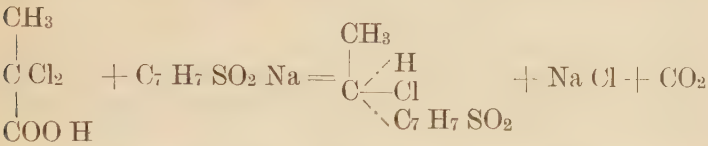
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ COOH \end{array} + 2\,C_6H_5SO_2Na = \begin{array}{l} CH_2 - C_6H_5SO_2 \\ | \\ CH_2 - C_6H_5SO_2 \end{array} + NaCl + CO_2$$

verläuft, dass nicht wie zu erwarten ein Aethylidendiphenylsulfon, sondern auf dem Wege einer molekularen Umlagerung ein Aethylendiphenylsulfon ensteht.

Nebenher geht unter gewissen Bedingungen, so beim schnellen Eindampfen der wässrigen Lösung der Ausgangsprodukte, oder beim Operiren in alkoholischer Lösung der Prozess so vor sich, dass ein Chloraethylphenylsulfon gebildet, also nur ein Chloratom durch eine Phenylsulfongruppe ersetzt wird.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 171 und 321.

Nicht analog verhält sich paratoluolsulfinsaures Natrium gegen α Dichlorpropionsäure. Bei der Einwirkung dieser beiden Agentien auf einander, wird zum grössten Theil ein Chloraethylparatoluylsulfon gebildet nach der Gleichung:



während Aethylendiparatoluylsulfon nur in geringer Menge resultirt.

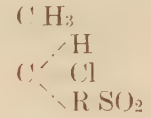
Alle Dihalogensubstitute, welche die beiden Halogenatome mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden besitzen, lassen sich leicht durch alkylsulfinsaure Salze in Disulfone überführen, so z. B. Aethylenbromid und Aethylenchlorid in Aethylendialkylsulfon.

Ferner tauschen auch diejenigen Verbindungen, welche eine Alkylsulfongruppe und ein Halogenatom mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden enthalten, wie das Aethylenchlorphenylsulfon, welches *R. Otto* und *H. Damköhler*[1]) auf verschiedenen Wegen, so durch Einwirkung von Salzsäure auf den durch Verseifung von Aethylendiphenylsulfon mit Kali oder aus Aethylenchlorhydrin und benzolsulfinsaurem Natrium erhaltenen Phenylsulfonaethylalkohol dargestellt haben, das Halogenatom bei der Einwirkung von sulfinsauren Salzen leicht gegen eine Alkylsulfongruppe aus.

Anders verhält es sich dagegen mit den bei den soeben beschriebenen Versuchen erhaltenen Chlorsubstitutionsprodukten. Diese sind durch Behandeln mit sulfinsauren Salzen in alkoholischer Lösung selbst unter Druck und bei einer Temperatur von 200° nicht in Disulfone zu verwandeln, was nur darin seine Erklärung finden kann, dass in ihnen das Chloratom und die Alkylsulfongruppe anders wie in dem Aethylenchlorphenylsulfon gelagert sind. Da nur eine Möglich-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XXX, 171 und 321.

keit vorhanden, müssen dieselben mit einem Kohlenstoffatome verbunden und daher die Verbindungen Aethylidenderivate von der Struktur



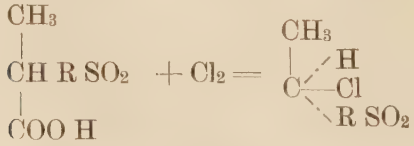
sein. Das von *R. Otto* dargestellte Aethylchlorphenylsulfon besitzt die Formel

$$CH_2 - Cl$$
$$\|$$
$$CH_2 - C_6 H_5 SO_2.$$

Beide Verbindungen stehen daher in dem Verhältniss des Aethylidenchlorids zum Aethylenchlorid.

Diese Annahme wird auch noch durch das Folgende unterstützt.

Da nach von mir gemachten, im Laufe der Arbeit noch weiter zu beschreibenden, Beobachtungen alkylsulfonirte Essigsäure bei der Einwirkung von Halogenen auf dieselbe in Kohlensäure, Halogenwasserstoff und halogensubstituirtes Methylalkylsulfon zerfällt, so glaubte ich annehmen zu dürfen, das α Alkylsulfonpropionsäure in analoger Weise beim Einleiten von Chlor in eine Lösung derselben, in Kohlensäure, Salzsäure und ein Halogensubstitut eines Aethylalkylsulfons der obigen Constitution zerfallen würde.



Zur Darstellung der α Phenylsulfonpropionsäure ging ich von dem α Brompropionsäureaether aus, den ich nach der Methode von *N. Zelinsky*[1]) darstellte, behandelte diesen mit einer

[1]) N. Zelinsky: Ueber eine bequeme Darstellungsweise des α Brompropionsäureaethers. Ber. d. d. chem. Ges. XX, 2026.

alkoholischen Lösung von aequimolekularen Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium im geschlossenen Rohre bei 110—115° [1]) und erhielt so den α Phenylsulfonpropionsäureaether[2]), der sich als identisch mit dem von *R. Otto*[3]) aus α Chlorpropionsäureaether und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellten α Phenylsulfonpropionsäureaether erwies. Dieser wurde mit Kalilauge vorsichtig[4]) verseift und aus dem entstandenen Kaliumsalze mittelst verdünnter Schwefelsäure die α Phenylsulfonpropionsäure[5]) gefällt.

In eine gesättigte wässrige Lösung derselben, wurde ca. einen halben Tag lang Chlor eingeleitet, worauf sich allmählig unter Kohlensäureentwicklung ein bald kystallinisch erstarrendes Oel abschied. Aus Alkohol, in welchem die Krystallmasse ziemlich leicht löslich war, resultirten kleine bei 52° schmelzende Prismen. Der erhaltene Körper war nach dem Schmelzpunkte wie nach den übrigen Eigenschaften identisch mit dem aus α Dichlorpropionsäure und benzolsulfinsaurem Natrium erhaltenen Monochloraethylphenylsulfon.

0,2745 g Substanz gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt
0,469 g $CO_2$ = 0,12790909 g C = 46,6% C und
0,112 g $H_2O$ = 0,012333 g H = 4,5% H.

---

[1]) nicht höher, da bei 140° eine Zersetzung in Kohlensäure, Alkohol und Aethylphenylsulfon (Schmz. 40-41°) stattfindet.

[2]) Im Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht lösliche, bei 17° schmelzende farblose Nadeln.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 154.

[4]) Da das entstehende Kaliumsalz leicht in Aethylphenylsulfon und kohlensaures Kalium zerfällt.

[5]) Die α Phenylsulfonpropionsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nadeln, die bei 112-113° schmelzen, in kaltem Wasser nicht, wohl aber in viel heissem, sowie in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Das Natriumsalz bildet aus Alkohol seidenglänzende Nadeln, krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser; das Baryumsalz wird aus Alkohol häufig abgeschieden.

Berechnet für $CH_3$ $C = 46{,}94\%$ $H = 4{,}40\%$[1])

$$\begin{array}{l} | \quad \diagup H \\ C \text{—} Cl \\ \quad \diagdown C_6 H_5 SO_2 \end{array}$$

Mit diesem Körper wurde der Versuch gemacht, ihn durch benzolsulfinsaures Natrium in alkoholischer Lösung in ein Disulfon zu verwandeln. Nach zweitägigem Erhitzen der beiden Agentien am Rückflusskühler auf dem Wasserbade hatte keine Einwirkung stattgefunden, ebenso erfolglos war das Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 180°.

Durch Einleiten von Chlor in eine concentrirte wässrige Lösung von α Paratoluylsulfonpropionsäure,[2]) die in einer der oben beschriebenen analogen Weise dargestellt wurde, resultirte ein Monochloraethylparatoluylsulfon, welches identisch mit den aus Aethylidenchlorid und paratoluolsulfinsaurem Natrium, sowie aus α Dichlorpropionsäure und dem gleichen Salz dargestellten Körpern war.[3])

Auch dieses ist durch sulfinsaures Salz nicht in ein Disulfon zu verwandeln.

Es ist hierdurch erwiesen, dass den bei der Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf α Dichlorpropionsäure erhaltenen Chlorsubstitutionsprodukten die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \quad \diagup H \\ C \quad Cl \\ \quad \diagdown RSO_2 \end{array}$$

zukommt, dieselben also Aethylidenderivate darstellen: 1) da man annehmen muss, dass bei der Einwirkung

---

[1]) Vd. pag. 31.

[2]) Die α Paratoluylsulfonpropionsäure bildet aus Alkohol, weisse bei 38° schmelzende Nadeln, die in Wasser schwer, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Der Aethylaether derselben bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit.

[3]) Folgende Thatsache möge hier noch Erwähnung finden: Neutralisirt man α Phenylsulfonpropionsäure mit Soda und leitet in die wässrige Lösung Chlor, so beginnt die Abscheidung des gechlorten Sulfons erst nach längerer Zeit, was dadurch erklärt wird, dass die Salze halogensubstituirter α Alkylsulfonpropionsäuren nicht so leicht der Sulfonspaltung unterliegen.

von Chlor auf α Alkylsulfonpropionsäure das Halogen sich an das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom, also an dasjenige, welches schon mit der Alkylsulfongruppe verbunden ist, lagert und da 2) diese Substitutionsprodukte ein völlig verschiedenes Verhalten gegen alkylsulfinsäure Salze wie die von *R. Otto* dargestellten Aethylenchloralkylsulfone

$$\begin{array}{l} CH_2 - Cl \\ | \qquad\qquad \text{zeigen.} \\ CH_2 - RSO_2 \end{array}$$

Aus letztere Thatsache geht auch hervor, dass die erhaltenen Substitute nicht intermediär, sondern durch Zerfall einer α α Chloralkylsulfonpropionsäure entstanden sind.

Ob die bei den obigen Versuchen erhaltenen Aethylendialkylsulfone durch Zerfall einer α Dialkylsulfonpropionsäure oder einer α β Dialkylsulfonpropionsäure entstanden sind, und wann die molekulare Umlagerung erfolgt ist, hat begreiflicherweise nicht empirisch festgestellt werden können.

---

Nachdem so die Versuche, Disulfone mittelst der *Otto*'schen Synthese aus dihalogensubstituirten Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren, deren Salzen und Aethern darzustellen, nicht zu den gewünschten Resultaten geführt hatten, wurde eine weitere Reihe von Verbindungen, nämlich die Halogensubstitute der Phenylsulfon- bez. Paratoluylsulfonessigsäure, sowie deren Aether, in das Bereich der Untersuchungen gezogen.

Die diesbezüglichen Versuche und die dabei gemachten Beobachtungen seien daher der Gegenstand der folgenden Mittheilungen.

Da nach Versuchen von *R. Otto*[1]) phenylsulfonessigsaures Natrium schon beim Erhitzen auf 120° in Methylphenylsulfon und kohlensaures Natrium zerfällt, die Zersetzung der freien Säure aber erst bei einer wesentlich höheren Temperatur.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 154.

nämlich bei 200° vor sich geht, so konnte angenommen werden, dass Monochlorphenylsulfonessigsäure, die nach den bisherigen Versuchen weder in ihrem Natriumsalze, noch in ihrem Aether beständig ist, ein analoges Verhalten zeigen würde. Um dieses zu prüfen und die eventuell entstehende freie Monochloralkylsulfonessigsäure in ihren Eigenschaften kennen zu lernen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Beim Kochen der freien Dichloressigsäure mit sulfinsauren Salzen in alkoholischer Lösung ist die Bildung der Säure nicht möglich, da die Reaktion, wie der Versuch bestätigte, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + R\,SO_2\,Na = CH_2Cl\,R\,SO_2 + Na\,Cl + CO_2$$

verläuft, also unter Kohlensäureabspaltung Kochsalz und Monochlormethylalkylsulfon gebildet werden.

Um daher zu einer halogensubstituirten Alkylsulfonessigsäure zu gelangen, versuchte ich, in einer Alkylsulfonessigsäure ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom zu ersetzen und zwar durch direkte Einwirkung des Halogens auf die Säure. Als Ausgangsprodukte wurden die Phenylsulfonessigsäure bez. Paratoluylsulfonessigsäure, welche nach der Methode von *S. Gabriel*[1]) durch Einwirkung von benzol- bez. paratoluolsulfinsaurem Natrium auf Monochloressigsäure dargestellt wurden, sowie die Halogene Chlor und Brom gewählt.

## E. Einwirkung der Halogene Chlor und Brom auf Alkylsulfonessigsäure.

### I. Einwirkung von Chlor auf Alkylsulfonessigsäure.

a. Einwirkung von Chlor auf Phenylsulfonessigsäure.

Phenylsulfonessigsäure, die als dicke, farblose, gut ausgebildete Tafeln vom Schmelzpunkt 111-112° erhalten wurde, wurde in heissem Wasser gelöst und ungefähr zwei Stunden

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 833.

lang Chlor im zerstreuten Sonnenlichte in die Lösung geleitet. Unter Entwicklung von Kohlensäure schied sich ein farbloses, bald erstarrendes Oel ab, welches aus Alkohol grosse, farblose, rhombische Krystalle lieferte, die bei 57° schmolzen und nach Analyse Dichlormethylphenylsulfon $CHCl_2 - C_6H_5SO_2$[1]) waren.

0,2545 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,322 g Ag Cl = 0,079729 g Cl = 31,3 % Cl.

| Berechnet für $CHCl_2C_6H_5SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | = 84 | = 37,3% | — |
| $H_6$ | = 6 | = 2,7% | — |
| $Cl_2$ | = 71 | = 31,6% | 31,3% |
| S | = 32 | = 14,2% | — |
| $O_2$ | = 32 | = 14,2% | — |
| | 225 | 100,0% | |

Das von diesem Dichlorsubstitut abgelaufene wässrige Filtrat enthielt nur noch nicht in Reaktion getretene Phenylsulfonessigsäure.

### b. Einwirkung von Chlor auf Paratoluylsulfonessigsäure.

2 g von der bei 117-118° schmelzenden, aus Benzol in Form kleiner Krystalle erhältlichen Paratoluylsulfonessigsäure wurden in heissem Wasser gelöst und die Lösung im zerstreuten Sonnenlichte mit Chlor behandelt. Unter Entwicklung von Kohlensäure schieden sich Krystalle aus, die aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bei 114° schmolzen und aus Dichlormethylparatoluylsulfon $CHCl_2 - C_7H_7SO_2$ bestanden.

[1]) Dieser Körper geht beim Erwärmen mit aequimolekularen Mengen von Natriumäthylat in das bei 53° schmelzende Monochlorsubstitut und dieses schliesslich bei weiterer Einwirkung von Natriumaethylat in Methylphenylsulfon über. Beide Chlorsubstitute sind durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Methylphenylsulfon nicht darzustellen.

0,1625 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,197 g Ag Cl = 0,048735 g Cl = 29,9 % Cl.

| Berechnet für $CH Cl_2 C_7 H_7 SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | = 96 | = 40,17% | — |
| $H_8$ | = 8 | = 3,35% | — |
| $Cl_2$ | = 71 | = 29,70% | 29,9% |
| S | = 32 | = 13,39% | — |
| $O_2$ | = 32 | = 13,39% | — |
| | 239 | 100,00% | |

In dem wässrigen Filtrat, welches wie oben behandelt wurde, war nur nicht in Reaktion getretene Paratoluolsulfonessigsäure vorhanden.

## II. Einwirkung von Brom auf Alkylsulfonessigsäure.

Nach den vergeblichen Versuchen durch Einwirkung von Chlor auf Alkylsulfonessigsäure eine gechlorte Alkylsulfonessigsäure zu erhalten, wurde durch Einwirkung von Brom der Versuch gemacht, dieses in das Molekül jener Säure einzuführen.

### a. Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure.

Zuerst liess ich auf ein Mol. Phenylsulfonessigsäure ein Mol. Brom einwirken und zwar wurde zu der in Wasser suspendirten Säure unter Umschütteln langsam die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Die Reaktion erfolgte schon in der Kälte. Unter Entwicklung von Kohlensäure und Bromwasserstoff entstand ein schmutzig gelbes, bald erstarrendes Oel. Aus Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich war, umkrystallisirt, lieferte es längliche, bei 76-77° schmelzende farblose Prismen, die aus Dibrommethylphenylsulfon

$CH Br_2 — C_6 H_5 SO_2$ bestanden.

0,3405 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,403 g Ag Br = 0,17148 g Br = 50,37 % Br.

| Berechnet für $CH Br_2—C_6 H_5 SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | = 84 | = 26,75% | — |
| $H_6$ | = 6 | = 1,91% | — |
| $Br_2$ | = 160 | = 50,96% | 50,37% |
| S | = 32 | = 10,19% | — |
| $O_2$ | = 32 | = 10,19% | — |
| | 314 | 100,00% | |

Die von der Krystallmasse abgelaufene wässrige Flüssigkeit wurde eingedampft; ein Theil des Rückstandes löste sich in kohlensaurem Natrium auf; dieser bestand aus nicht in Reaktion getretener Phenylsulfonessigsäure; der Rest blieb ungelöst zurück und gab aus Alkohol umkrystallisirt rhombische Tafeln, die bei 46-48° schmolzen und aus Monobrommethylphenylsulfon $C H_2 Br — C_6 H_5 SO_2$[1]) bestanden.

0,15775 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,128 g Ag Br = 0,0544681 g Br = 34,4 % Br.

| Berechnet für $CH_2 Br—C_6 H_5 SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_7$ | = 84 | = 35,74% | — |
| $H_7$ | = 7 | = 2,98% | — |
| Br | = 80 | = 34,04% | 34,4% |
| S | = 32 | = 13,62% | — |
| $D_2$ | = 32 | = 13,62% | — |
| | 235 | 100,00% | |

Bei einem zweiten Versuche liess ich auf ein Mol. Phenylsulfonessigsäure unter denselben Bedingungen zwei Mol. Brom einwirken. Die ganze Menge der Säure wurde durch Brom unter Entwicklung von Kohlensäure und Bromwasserstoff in Dibrommethylphenylsulfon übergeführt.

0,215 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,2585 g Ag Br = 0,1100 g Br = 50,99 % Br.

Berechnet für $C H Br_2 C_6 H_5 SO_2$ = 50,9 % Br.

[1]) Identisch mit dem aus Methylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium dargestellten Körper. Weder das Mono- noch das Dibromsubstitut sind durch Erhitzen einer Lösung von Methylphenylsulfon in Chloroform mit Brom zu erhalten.

### b. Einwirkung von Brom auf Paratoluylsulfonessigsäure.

In der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise liess ich zunächst nur ein Mol. Brom auf ein Mol. Paratoluylsulfonessigsäure einwirken. Die Reaktion erfolgte auch hier schon in der Kälte. Neben Kohlensäure und Bromwasserstoff entstand eine gelbliche Krystallmasse, die aus Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich war, kleine farblose, stark lichtbrechende, bei 116-117° schmelzende Prismen lieferte. Diese bestanden aus Dibrommethylparatoluylsulfon $CHBr_2-C_7H_7SO_2$.

0,21775 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,2485 g Ag Br = 0,105744 g Br = 48,56 % Br.

| Berechnet für $CHBr_2 - C_7H_7SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | = 96 | = 29,3 % | — |
| $H_8$ | = 8 | = 2,5 % | — |
| $Br_2$ | = 160 | = 48,8 % | 48,56 % |
| S | = 32 | = 9,7 % | — |
| $O_2$ | = 32 | = 9,7 % | — |
| | 328 | 100,0 % | |

Die wässrige Flüssigkeit lieferte beim Eindampfen einen Rückstand, der aus nicht in Reaktion getretener Paratoluolsulfonessigsäure und Monobrommethylparatoluylsulfon $CH_2Br - C_7H_7SO_2$ bestand.

Letzterer Körper[1]) krystallisirt aus Alkohol in Form weisser, bei 80-81° schmelzender Nadeln.

0,072 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0,0545 g Ag Br = 0,023191 g Br = 32,21 % Br.

| Berechnet für $CH_2Br-C_7H_7SO_2$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | = 96 | = 38,56 % | — |
| $H_9$ | = 9 | = 3,61 % | — |
| Br | = 80 | = 32,13 % | 32,21 % |
| S | = 32 | = 12,85 % | — |
| $O_2$ | = 32 | = 12,85 % | — |
| | 249 | 100,00 % | |

[1]) Identisch mit dem aus Methylenbromid und paratoluolsulfinsaurem Natrium dargestellten Körper.

Bei der Einwirkung von zwei Mol. Brom auf ein Mol. Säure wurde natürlich als einziges Reaktionsprodukt Dibrommethylparatoluylsulfon erhalten.

0,2510 g Substanz gaben mit Ca O geglüht 0.2850 g Ag Br = 0,121276 g Br = 48,4 % Br.

Berechnet für $C H Br_2 — C_7 H_7 SO_2$ = 48,8 % Br.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass auch bei der Einwirkung der Halogene auf eine alkylsulfonirte Essigsäure sofort Sulfonspaltung eintritt. Die Entstehung der obigen mono- bez. dihalogensubstituirten Sulfone lässt sich nur durch den Zerfall einer mono- bez. dihalogensubstituirten Alkylsulfonessigsäure erklären, da die Halogene auf Methylalkylsulfon unter Bildung solcher Sulfone nicht einwirken.

Die Reaktion verläuft daher nach den Gleichungen:

$$\begin{array}{l} C H_2 — R SO_2 \\ | \\ COO H \end{array} + X_2 = \begin{array}{l} G H X — R SO_2 \\ | \\ COO H \end{array} + H X$$

$$\begin{array}{l} C H X — R SO_2 \\ | \\ COO H \end{array} + X_2 = \begin{array}{l} C X_2 — R SO_2 \\ | \\ COO H \end{array} + H X$$

$$\begin{array}{l} C H X — R SO_2 \\ | \\ COO H \end{array} = C H_2 X — R SO_2 + C O_2$$

$$\begin{array}{l} C X_2 — R SO_2 \\ | \\ COO H \end{array} = C H X_2 — R SO_2 + C O_2.$$ [1])

Da die Versuche eine halogensubstituirte Alkylsulfonessigsäure zu erhalten nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatten, so suchte ich das Problem mittelst des Esters der Säure zu lösen, um dadurch gleichzeitig zu ermitteln, ob das bei der Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Dichloressigsäureaether entstandene Monochlormethylalkylsulfon durch Verseifung eines eventuell existenzfähigen Chlor-

[1]) R bedeutet ein einwerthiges Alkyl, X ein Halogen.

alkylsulfonessigsäureaethers und Zerfall des resultirenden Salzes entstanden sein konnte.

Ich wählte zu meinem Versuche den Phenylsulfonessigsäuraether und Paratoluolsulfonessigsäureaether und lies auf diese die Halogene Chlor und Brom ohne jedes Lösungsmittel einwirken.

## F. Einwirkung der Halogene Chlor und Brom auf Alkylsulfonessigsäureaether.

### I. Einwirkung von Chlor auf Alkylsulfonessigsäureaether.

Selbst bei mehrstündigem Einleiten von getrocknetem Chlorgas im direkten und zerstreuten Sonnenlichte in die geschmolzenen Aether wurde eine Reaktion nicht wahrgenommen, da dieselben vollständig unverändert blieben. Dieselben negativen Resultate ergab ein längeres Einleiten von Chlor in eine Lösung der Aether in wasserfreiem Benzol.

### II. Einwirkung von Brom auf Alkylsulfonessigsäureaether.

#### a. Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäureaether.

Um zunächst festzustellen, ob ein monobromirter Aether existenzfähig sei, liess ich gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,C_6\,H_5\,SO_2 \\ | \\ COO\,C_2\,H_5 \end{array} + Br_2 = \begin{array}{l} CH\,Br\,C_6\,H_5\,SO_2 \\ | \\ COO\,C_2\,H_5 \end{array} + H\,Br$$

zuerst ein Mol. Brom auf ein Mol. Aether und zwar in folgender Weise einwirken.

Zu dem geschmolzenen Aether wurde die berechnete Menge Brom gesetzt und die klare, dunkelbraune Mischung im geschlossenen Rohre auf ungefähr 90° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigten bedeutender Druck und zugleich stürmische Entwicklung von Bromwasserstoff, sowie die hellbraune Färbung der Flüssigkeit an, dass Einwirkung statt-

gefunden. Unter den gasförmigen Produkten konnten Kohlensäure und Bromaethyl nicht nachgewiesen werden. Nachdem der Bromwasserstoff verjagt war, hinterblieb ein von einer Krystallmasse durchsetztes Oel. Da die erstere sich als nicht in Reaktion getretener Aether erwies, so konnte von vornherein angenommen werden, dass die Reaktion nicht im Sinne der obigen Gleichung verlaufen war, sondern dass ein Theil des Aethers zuerst monobromirt, das entstandene Monobromsubstitut durch noch vorhandenes Brom in Dibromsubstitut verwandelt wurde.

Da nun schwer war, die entstandenen Substitute von dem Aether zu trennen, wenn überhaupt möglich, so suchte ich zunächst nachzuweisen, welche Substitute entstanden waren und zwar in der Weise, dass der ganze Inhalt der Röhre nach vorheriger thunlichst mechanischen Trennung von dem unzersetzten Aether, mit Kalilauge vorsichtig[1]) verseift wurde, wobei, falls ein monobromirter Aether neben einem dibromirten und unverändertem Aether existirte, die Kaliumsalze einer monobromirten und dibromirten Phenylsulfonessigsäure und der Säure selbst enstehen mussten, deren ersteren beide nach den von mir gemachten und im Vorhergehenden beschriebenen Beobachtungen sofort in Monobrommethylphenylsulfon und Dibrommethylphenylsulfon zerfallen würden. Diese sind durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol leicht zu trennen.

Nach dem Verseifen wurde die alkalische Flüssigkeit mit Aether verschiedentlich ausgezogen; dieser hinterliess nach dem Verdunsten eine Krystallmasse, die aus heissem Weingeist umkrystallisirt, schöne längliche Prismen lieferte, die bei 76° schmolzen und identisch mit dem bei Versuch E. II a erhaltenen Dibrommethylphenylsulfon waren. Aus der Mutter-

[1]) Die Verseifung darf nicht bei zu hoher Temperatur geschehen, da phenylsulfonessigsaures Natrium leicht in Methylphenylsulfon und kohlensaures Natrium zerfällt, welch' ersteres die Trennung der Bromprodukte wesentlich erschweren würde.

lauge krystallisirte nur Disubstitut. von dem in Alkohol ungleich leichter löslichen Monobrommethylphenylsulfon (Schmp. 40—41°) wurde nichts bemerkt.

Aus der alkalischen Flüssigkeit, die bis zur eben beginnenden Krystallisation eingedampft wurde, schied sich auf Zusatz von Schwefelsäure Phenylsulfonessigsäure aus, die an ihrem Schmelzpunkte bei 111° erkannt wurde.

Als so nachgewiesen war, dass mit einem Mol. Aether sofort zwei Mol. Brom in Wechselwirkung treten, handelte es sich weiter darum nachzuweisen, ob die Masse das dibromirte Sulfon praeexistent enthielt, oder ob dieses erst durch Verseifen eines existenzfähigen Dibromphenylsulfonessigsäureaethers und Zerfall des resultirenden Kalisalzes der entsprechenden Säure entstanden war.

Zu diesem Zwecke liess ich, um nicht mit unnöthigen Mengen nicht in Reaktion tretenden Aethers zu thun zu haben, gemäss des Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2\,C_6\,H_5\,SO_2 \\ | \\ COO\,C_2\,H_5 \end{array} + 2\,Br_2 = \begin{array}{l} CBr_2 - C_6\,H_5\,SO_2 \\ | \\ COO\,C_2\,H_5 \end{array} + 2\,H\,Br$$

zwei Mol. Brom auf ein Mol. Aether einwirken. Das Gemisch der beiden Agentien wurde, wie oben, im geschlossenen Rohre zwei Tage lang auf ca. 90° erwärmt. Beim Oeffnen der Röhre wurde bedeutender Druck von Bromwasserstoff wahrgenommen, andere flüchtige Reaktionsprodukte konnten wiederum nicht nachgewiesen werden.

Der Inhalt der Röhre, der bei einer Temperatur von 50° von dem Bromwasserstoff befreit wurde, erstarrte zum grössten Theile. Da die krystallinische Masse aber noch von einer öligen Flüssigkeit durchdrungen war, so wurde sie, um die letztere zu trennen, auf eine poröse Thonplatte gelegt. Nach kurzer Zeit zeigte sich, dass unter „Gasentwicklung" Zersetzung und damit verbundene Verminderung der Substanz eintrat und ein fester Körper zurückblieb, der umkrystallisirt bei 76° schmolz und wiederum Dibrommethylphenylsulfon war.

Die Zersetzung führte zu der Annahme, dass das Dibromsubstitut nur aus einem entsprechenden Aether der Essigsäure entstanden sein konnte, welcher, leicht zersetzlich, durch den Wassergehalt der Luft verseift wurde, worauf die entstehende Säure sofort in Kohlensäure und Dibromsubstitut zerfallen musste.

Die Existenz des Aethyldibromphenylsulfonacetats wurde auf folgende Art nachgewiesen.

Nachdem die Mischung von Brom und Aether wie oben behandelt und so viel wie möglich von dem Bromwasserstoff befreit war, wurde zu dem Rückstande kohlensäurefreie Natronlauge gefügt und gelinde erwärmt. Es trat bald Verseifung des Produktes ein und ein in der Kälte krystallinischer Körper wurde abgeschieden, der aus Dibrommethylphenylsulfon bestand. Die alkalische Flüssigkeit zeigte bei Zusatz von Säure starke Kohlensäureentwicklung und musste also Natriumcarbonat enthalten. Von der alkalischen Flüssigkeit wurde der Alkohol (erkannt durch Jodoformreaktion) durch Destillation getrennt.

Erhitzt man Phenylsulfonessigsäureaether mit Brom höher, z. B. auf 110 °, so tritt eine theilweise Zersetzung des dibromirten Aethers zu Dibrommethylphenylsulfon, Kohlensäure und öligen Produkten ein.

### b) Einwirkung von Brom auf Paratoluolsulfonessigsäureaether.

Analog den obigen Versuchen liess ich zunächst ein Mol. Brom auf ein Mol. Aether unter denselben Bedingungen einwirken. Es zeigte sich, dass beim Verseifen der Reaktionsprodukte auch hier ein Monobrommethylparatoluylsulfon nicht gebildet wird, sondern dass neben paratoluolsulfonessigsaurem Kalium nur Dibromsubstitut entsteht.

Ich liess nun, um wiederum zu beweisen, ob letzteres direkt für sich oder erst aus einem entsprechenden Essigsäureaether entsteht, zwei Mol. Brom auf ein Mol. Aether unter den oben angegebenen Bedingungen einwirken.

Beim Oeffnen der Röhre war wiederum Druck von Bromwasserstoff vorhanden, auch konnten geringe Mengen von Kohlensäure nachgewiesen werden. Um den Inhalt der Röhre von dem Bromwasserstoff zu befreien, wurde derselbe in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt, wobei indessen unter Kohlensäureentwicklung wiederum eine Zersetzung eintrat und als Rückstand ein brauner Körper zurückblieb, der aus heissem Weingeist umkrystallisirt, kleine farblose bei 117° schmelzende Prismen lieferte, die mit dem bei Versuch E. IIb. erhaltenen Dibrommethylparatoluylsulfon identisch waren. Der Nachweis eines entstandenen Dibromparatoluylsulfonessigsäureaethers gelang mir erst, als ich wie oben die Reaktionsprodukte mit kohlensäurefreier Natronlauge verseifte, wobei Dibromsubstitut, kohlensaures Natrium und Alkohol resultirten.

Erhitzt man ein Mol. Aether mit zwei Mol. Brom im geschlossenen Rohre auf 110—115°, so geht neben der Bildung von digebromtem Aether eine weitergehende Zersetzung vor sich.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass unter den gegebenen Bedingungen weder ein mono- noch dichlorirter Alkylsulfonessigsäureaether darzustellen ist, dass gleichfalls das Vorhandensein eines monobromirten Aethers ausgeschlossen, ein dibromirter aber existenzfähig ist. Indessen konnten die entstandenen Dibromalkylsulfonessigsäureaether nicht rein erhalten werden, da die grossen Mengen von Bromwasserstoff, die beigemengten öligen Zersetzungsprodukte, sowie ihre leichte Zersetzbarkeit, schon unter gewöhnlichem Druck durch den Wassergehalt der Luft, es wesentlich erschweren, wenn nicht überhaupt unmöglich machen.

Wenn unter den obigen Bedingungen Chlor nicht substituirend auf Alkylsulfonessigsäureaether gewirkt hat, so ist noch nicht mit Sicherheit anzunehmen, dass dasselbe unter Druck und bei höherer Temperatur nicht auch der Fall sein wird. Indessen lassen das leichte Substitutionsvermögen des Chlors bei der Einwirkung auf Alkylsulfonessigsäure und

α Alkylsulfonpropionsäure, sowie alle hierbei gemachten Beobachtungen die letztere Annahme sehr zweifelhaft erscheinen. So glaube ich auch umgekehrt annehmen zu dürfen, dass das bei der Einwirkung von alkylsulfinsaurem Salz auf Dichloressigaether entstandene Dichlormethylalkylsulfon nicht durch Verseifen eines chlorirten Alkylsulfonessigsäureaethers entstanden ist, 1) da nach den gemachten Beobachtungen ein chlorirter Alkylsulfonessigsäureaether schwer, wenn überhaupt möglich, darzustellen ist und 2) da Dichloressigaether bei Ausschluss von Wasser sich vollständig wirkungslos gegen alkylsulfinsaures Salz verhält, sondern vielmehr durch Wechselwirkung zwischen Dichloressigsäure (entstanden durch Verseifen des Dichloressigaethers durch das im Alkohol befindliche Wasser) und alkylsulfinsauren Salzen.

Nachdem so nachgewiesen war, dass monohalogensubstituirte Alkylsulfonessigsäuren weder frei noch in ihren Salzen darzustellen, dass auch dihalogensubstituirte Säuren nicht beständig sind, und dass von den dihalogensubstituirten Alkylsulfonessigsäureaethern nur das Aethyldibromphenyl- bez. paratoluylsulfonacetat existensfähig ist, untersuche ich weiter, ob eine halogensubstituirte Alkylsulfonessigsäure in ihrem Säurechloride darzustellen sei.

## G. Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Phenylsulfonessigsäure.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsulfonessigsäure suchte ich zuerst das Säurechlorid und aus diesem durch Behandeln mit weiteren Mengen von Phosphorpentachlorid ein gechlortes Phenylsulfonacetylchlorid darzustellen.

Aequimolekulare Mengen von sorgfältig getrockneter Phenylsulfonessigsäure und Chlorphosphor wurden gemischt, das Gemisch tüchtig durchgeschüttelt, worauf dasselbe erst teigig und dann flüssig wurde. Das entstandene Phosphor-

oxychlorid wurde abdestillirt, der Rückstand zwischen Fliesspapier rasch abgepresst und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Es wurden kleine zerfliessliche Krystalle erhalten, die bei 58° schmolzen und aus Phenylsulfonacetylchlorid

$$\begin{array}{l} CH_2\,C_6\,H_5\,SO_2 \\ | \\ C\,O\,Cl \end{array}$$ bestanden.

0,509 g Substanz gaben mit Ca O geglüht
0,297 g Ag Cl = 0,0732451 g Cl = 14,3%.

| Berechnet für $CH_2\,C_6\,H_5\,SO_2\,CO\,Cl$ | | | Gefunden |
|---|---|---|---|
| $C_8$ | = 96 | = 43,9% | — |
| $H_7$ | = 7 | = 3,2% | — |
| $O_3$ | = 48 | = 21,9% | — |
| S | = 32 | = 14,7% | — |
| Cl | = 35,5 | = 16,3% | 14,3% |
| | 218,5 | 100,0% | |

Der Gehalt von Chlor wurde zu niedrig gefunden, da der Körper seiner leichten Zersetzlichkeit wegen schwer rein zu erhalten und stets mit etwas nicht in Reaktion getretener Säure vermischt war, doch bürgt für seine Identität der Umstand, dass er mit Alkohol sich leicht in den bei 40° schmelzenden Phenylsulfonessigsäureaether und mit Ammoniak in Phenylsulfonacetamid (Schmp. 153°) überführen lässt.

Anders gestaltet sich indessen die Reaktion, wenn man auf ein Mol. Phenylsulfonessigsäure zwei Mol. Phosphorpentachlorid einwirken lässt.

Zu diesem Zwecke vermischte ich 7,5 g Säure mit 15,6 g Chlorphosphor. Nachdem wie oben das Gemenge erst teigig und dann flüssig geworden war, wurde dasselbe im Kolben mit Rückflusskühler im Oelbade noch längere Zeit auf 110° erwärmt. Bei der hierauf vorgenommenen Destillation ging zuerst Phosphortrichlorid (Sdp. 74°) und dann Phosphoroxychlorid (Sdp. 110°) über; als Rückstand blieb eine feste krystallinische Masse zurück. Um zu ermitteln woraus diese bestand, wurde sie mit Wasser vermischt, worauf unter Erwär-

mung Kohlensäureentwicklung stattfand und ein krystallinischer Körper ausgeschieden wurde, der aus Alkohol umkrystallisirt, bei 56° schmolz und sich als identisch mit dem bei Versuch E. I. a. erhaltenen Dichlormethylphenylsulfon erwies.

0,210 g Substanz gaben mit Ca O geglüht
0,267 g Ag Cl = 0,066026 g Cl = 31,4% Cl.
Berechnet für $CH Cl_2—C_6 H_5 SO_2$ (s. o.) = 31,6% Cl.

Die eingedampfte wässrige Flüssigkeit ergab nur unzersetzte oder vielmehr durch Zusatz von Wasser zu dem jedenfalls mit dem zweiten Moleküle Chlorphosphor ausser Reaktion gebliebenen Phenylsulfonacetylchlorid, aus diesem regenerirte Phenylsulfonessigsäure.

Lässt man dagegen drei Mol. Phosphorpentachlorid auf ein Mol. Phenylsulfonessigsäure einwirken, so geht eine weitgehende Zersetzung der letzteren vor sich.

10 g Säure wurden mit der dreifachen Menge Chlorphosphor geschüttelt, die flüssiggewordene Masse längere Zeit im Kolben mit Rückflusskühler im Oelbade auf 120° erwärmt und dann der fraktionirten Destillation unterworfen. Bis 80° ging ein helles, meist aus Phosphortrichlorid bestehendes Product über, während das Destillat über 80° gelb gefärbt war. Es besass den Geruch nach Benzolsulfonchlorid und zeigte rectificirt auch den des Chlorbenzols, doch waren die einzelnen Destillate nicht in einem solchen Zustand der Reinheit zu bekommen, dass davon Analysen hätten ausgeführt werden können.

Der Destillationsrückstand, eine dunkelbraune feste Masse lieferte aus Alkohol umkrystallisirt bei 57° schmelzende Tafeln von Dichlormethylphenylsulfon.

*Hübner* [1]) erhielt, als er auf Acetylchlorid Phosphorpentachlorid einwirken liess, mehrfach gechlorte Aethane, wie auch mehrfach gechlorte Acetylchloride. Nach Analogie kann man auch annehmen, dass, wie schon oben erwähnt und theil-

[1]) Hübner: Ueber einige Zersetzungsproducte des Acetylchlorids Ann. d. Chem. 120, 130.

weise auch durch äussere Merkmale nachgewiesen, in diesem speciellen Falle sich zuerst Phenylsulfonacetylchlorid gebildet hat, welches durch Einwirkung von weiteren Mengen von Phosphorpentachlorid in gechlortes Phenylsulfonacetylchlorid, Benzolsulfonchlorid, Chlorbenzol und gechlorte Aethane verwandelt ist.

Fassen wir die bei den drei Versuchen gesammelten Resultate nochmals zusammen, so ergiebt sich, dass die Reaktion in folgenden Phasen verläuft:

I. Lässt man gleiche Moleküle Phenylsulfonessigsäure und Phosphorpentachlorid auf einander einwirken, so wird fast ausschliesslich die Carboxylgruppe chlorirt und Phenylsulfonacetylchlorid gebildet, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2—C_6H_5SO_2 \\ | \\ CO\,O\,H \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CH_2—C_6H_5SO_2 \\ | \\ C\,O\,Cl \end{array} + POCl_3 + HCl$$

II. Wirken auf ein Mol. Säure zwei Mol. Chlorphosphor ein, so wird zuerst wieder das Säurechlorid gebildet. Von diesem wird, da nur noch ein Molekül Chlorphosphor zur Verfügung steht, nur die eine Hälfte chlorirt (und zwar so, dass die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch zwei Chloratome ersetzt werden), während die andere Hälfte unchlorirt bleibt.

Hierdurch wird einerseits das auf Zusatz von Wasser unter Bildung von Kohlensäure entstehende Dichlormethylphenylsulfon, wie anderseits der Theil der unzersetzten d. h. regenerirten Phenylsulfonessigsäure erklärt.

Die Gleichungen für die Reaktionen lauten daher folgendermassen:

$$2\ \begin{array}{l} CH_2 — C_6H_5SO_2 \\ | \\ COO\,H \end{array} + 2\,PCl_5 = 2\ \begin{array}{l} CH_2 — C_6H_5SO_2 \\ | \\ CO\,Cl \end{array} + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

$$2\,\left|\begin{matrix}CH_2-C_6H_5SO_2\\ CO\,Cl\end{matrix}\right. + 2\,PCl_5 = \left|\begin{matrix}CH_2-C_6H_5SO_2\\ CO\,Cl\end{matrix}\right. + \left|\begin{matrix}CCl_2-C_6H_5SO_2\\ CO\,Cl\end{matrix}\right. + 2\,HCl + 2\,PCl_3.$$

$$\left|\begin{matrix}CH_2-C_6H_5SO_2\\ CO\,Cl\end{matrix}\right. + \left|\begin{matrix}CCl_2-C_6H_5SO_2\\ CO\,Cl\end{matrix}\right. + 2\,H_2O = \left|\begin{matrix}CH_2-C_6H_5SO_2\\ COO\,H\end{matrix}\right. + CHCl_2-C_6H_5SO_2 + CO_2 + 2\,HCl.$$

Von vornherein sollte man annehmen, dass die Reaktion nach der Gleichung:

$$\left|\begin{matrix}CH_2-C_6H_5SO_2\\ COO\,H\end{matrix}\right. + 2\,PCl_5 = \left|\begin{matrix}CHCl-C_6H_5SO_2\\ CO\,Cl\end{matrix}\right. + PCl_3 + POCl_3 + 2\,HCl$$

verlaufen würde; indessen scheint ein solches einfach gechlortes Phenylsulfonacetylchlorid nicht gebildet zu werden, da dann auf Zusatz von Wasser ein Monochlormethylphenylsulfon hätte erhalten werden müssen, sondern direkt das letzte Chlorsubstitutionsprodukt, das Dichlorphenylsulfonacetylchlorid.

III. Lässt man drittens drei Mol. Chlorphosphor auf ein Mol. Phenylsulfonessigsäure einwirken, so müsste die Reaktion theoretisch nach der Gleichung:

$$\left|\begin{matrix}CH_2-C_6H_5SO_2\\ COO\,H\end{matrix}\right. + 3\,PCl_5 = \left|\begin{matrix}CCl_2-C_6H_5SO_2\\ CO\,Cl\end{matrix}\right. + 2\,PCl_3 + POCl_3 + 3\,HCl$$

verlaufen, doch geht hierbei eine weitergehende Chlorirung vor sich und es entstehen die verschiedenartigsten Zersetzungsprodukte.

Aus diesen Versuchen geht auch hervor, dass ein Halogensubstitut der Phenylsulfonessigsäure in dem Chloride derselben existenzfähig ist und zwar das Dichlorsubstitut, da dass bei

Versuch II entstandene Dichlormethylphenylsulfon unter Kohlensäureentwicklung erhalten ist, also nur aus einem Säurechloride von der Formel

$$\begin{array}{l} CCl_2 - C_6H_5SO_2 \\ | \\ CO\,Cl \end{array},$$

dem Dichlorphenylsulfonacetylchlorid entstehen kann, dieses daher existenzfähig sein muss.

Durch Zusatz von Wasser zu demselben wird zuerst Dichlorphenylsulfonessigsäure gebildet, die nach Versuch E. I. a. sofort in Kohlensäure und Dichlormethylphenylsulfon zerfällt.

Da das Säurechlorid seiner leichten Zersetzlichkeit sowie der verschiedenartigsten beigemengten Reaktionsprodukte wegen schwer rein zu erhalten war, konnte ich mich nur auf die obige Reaktion, seine Zersetzung durch Wasser beschränken, um seine Existenzfähigkeit nachzuweisen.

Wie bei der Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäureaether ein Dibromsubstitut entsteht, wie also eine halogensubstituirte Phenylsulfonessigsäure nur in dem dibromirten Aether beständig ist, so existirt eine solche in ihrem Säurechloride auch nur in einem Dichlorsubstitut, dem Dichlorphenylsulfonacetylchlorid.

Monochlorsubstitute derselben sind nicht existenzfähig.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind kurz folgende:

I. Versuche, aus solchen dihalogensubstituirten Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren, deren Salzen und Estern, welche die beiden Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, durch Einwirkung von alkylsulfinsaurem Salz, Disulfone der entsprechenden Constitution zu erhalten, führten zu keinem Resultate. In allen jenen Dihalogensubstituten, wird ein Halogenatom verhältnissmässig leicht gegen $RSO_2$ ausgetauscht, während das zweite bei Gegenwart von Wasser durch Wasserstoff ersetzt wird. Von dieser allgemeinen Regel machen eine Ausnahme

1) Das Aethylidenchlorid, aus welchem Acetaldehyd gebildet wird, welcher reducirend auf die Sulfinsäure unter Bildung von Alkyldisulfid wirkt, und

2) Die α Dichlorpropionsäure, in welcher beide Halogenatome durch Alkylsulfongruppen ersetzt werden, wobei aber nicht wie zu erwarten ein Aethylidendialkylsulfon ensteht, sondern auf dem Wege einer molekularen Umlagerung ein Aethylendialkylsulfon.

II. Halogensubstituirte Alkylsulfonessigsäuren sind im freien Zustand nicht beständig, sie zerfallen sofort in ein halogensubstituirtes Methylalkylsulfon und Kohlensäure. Existenzfähig sind dieselben nur in dem dibromirten Aethylester und dichlorirten Säurechloride.

Vorstehende Arbeit wurde im „Laboratorium für allgemeine und pharmaceutische Chemie“ der herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig ausgeführt. Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Medicinalrath Prof. Dr. Otto und Herrn Prof. Dr. Beckurts, gestatte ich mir an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen, für die mir bei meinen Arbeiten bereitwilligst gewährte Unterstützung und Theilnahme.